ORSAY
n° d'ordre: 2090

UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

T H E S E

présentée

pour obtenir

le titre de DOCTEUR d'ETAT

Spécialité : Sciences Physiques

par

Hervé ARRIBART

-=-=-=-=-=-=-

SUJET : LES SUPERCONDUCTEURS PROTONIQUES.

EXEMPLES DE L'ALUMINE -β A L'AMMONIUM ET DE L'ACIDE

ANTIMONIQUE ETUDIES PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE.

soutenue le 10 mars 1983 devant la Commission d'Examen

MM. J. FRIEDEL Président

C. BERTHIER

R. COLLONGUES

A. POTIER

B. SAPOVAL

M. TOURNOUX

UNIV.
LEIDEN
1878

ORSAY
n° d'ordre:

UNIVERSITE DE PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY

T H E S E

présentée

pour obtenir

le titre de DOCTEUR d'ETAT

Spécialité : Sciences Physiques

par

Hervé ARRIBART

-=-=-=-=-=-=-

SUJET : LES SUPERCONDUCTEURS PROTONIQUES.
EXEMPLES DE L'ALUMINE -β A L'AMMONIUM ET DE L'ACIDE
ANTIMONIQUE ETUDIES PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE.

soutenue le 10 mars 1983 devant la Commission d'Examen

MM. J. FRIEDEL Président

C. BERTHIER

R. COLLONGUES

A. POTIER

B. SAPOVAL

M. TOURNOUX

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543515_0041

à Christine

Abstract

The thesis is devoted to the capabilities of the Nuclear Magnetic Resonance techniques when applied to the study of fast proton conductors. Two materials have been studied. In ammonium β- alumina, the charge carriers are the ammonium ions. We show that their diffusion is unidimensional at short distance and bidimensional at long distance. We also study the rotations - quantal and classical - of the NH_4^+ ions in their different sites. In antimonic acids, our results show that the proton conduction mechanism is the same as in aqueous solutions (Grotthuss mechanism).

SOMMAIRE

INTRODUCTION 7

I.LES SUPERCONDUCTEURS PROTONIQUES 11

II.L'APPORT DE LA RMN 15
1.Les spectres dipolaires dans le régime "réseau-rigide" 17
2.Les effets de la diffusion des protons sur la RMN 19

III.NOTRE CONTRIBUTION 27

REFERENCES 29

PREMIERE PARTIE : L'ALUMINE -β A L'AMMONIUM 33

I.INTRODUCTION 35

II.LE TUNNELING ROTATIONNEL DES IONS AMMONIUM EN SITE BR 41
1.Spectres expérimentaux 43
2.Théorie 43
3.Calcul du spectre des ions BR dans l'alumine -β 52
4.La relaxation spin-réseau due à la rotation des ions BR. L'influence du tunneling 59

III.LE DESORDRE DANS LE PLAN DE CONDUCTION DE L'ALUMINE -β 67
1.Structure du défaut lié à la non-stoechiométrie 67
"Defect structure of NH_4^+ β-alumina studied by NMR" 69
2.La relaxation spin-réseau due à la rotation des ions mO 77

IV.LA DIFFUSION DES IONS AMMONIUM. L'ALUMINE -β A L'AMMONIUM EST-IL UN CONDUCTEUR IONIQUE A UNE DIMENSION ? 79
1.Résultats expérimentaux 79
2.Interprétation 81
3.Modèle de conduction ionique et discussion 93

V.CONCLUSION 99

REFERENCES 101

DEUXIEME PARTIE : LES ACIDES ANTIMONIQUES 105

I.INTRODUCTION 107

II.SPECTRES RMN LARGE-BANDE ET CARACTERISATION DES ESPECES CHIMIQUES ECHANGEES 109
"Rigid Lattice NMR Spectra of Fast Proton Conductors $H_2Sb_4O_{11}.\ nH_2O$" 110

III.LE MECANISME GROTTHUSS ET LA RELAXATION MAGNETIQUE DES PROTONS 119
"Indication from NMR of Grotthuss Mechanism for Proton Conduction in $H_2Sb_4O_{11}.\ nH_2O$" 120

IV.RESULTATS COMPLEMENTAIRES ET CONCLUSIONS 125

REFERENCES 129

REMERCIEMENTS 131

INTRODUCTION

Parmi les matériaux solides, les superconducteurs ioniques constituent une famille très diversifiée. On y trouve des corps cristallins ou amorphes, de formulation chimique pouvant traduire une stoechiométrie parfaite (exemple : AgI) ou un grand écart à cette stoechiométrie (exemples : alumine-β, Li_xTiS_2,..), possédant un réseau rigide qui peut être ionique (exemple : CaF_2) ou partiellement covalent (exemple : alumine -β). Les ions mobiles peuvent être des cations - monovalents ou bivalents - aussi bien que des anions et, suivant la structure cristalline, leur mouvement peut se faire à une, à deux ou à trois dimensions. Au sein de cette famille, le sous-ensemble des conducteurs protoniques est original par bien des aspects : original par la faible masse de la particule qui diffuse, ce qui peut produire des effets quantiques mesurables; original par les mécanismes de diffusion dont nous verrons qu'ils peuvent être de plusieurs types différents suivant les composés; original aussi par leurs applications technologiques potentielles qui se distinguent assez nettement de celles des autres superconducteurs ioniques. Nous reviendrons plus longuement sur ces différents points dans la section I de cette Introduction.

L'objectif de cette thèse est de montrer que la résonance magnétique nucléaire (RMN) peut être un outil expérimental d'une grande puissance pour l'étude des superconducteurs protoniques. Nous verrons dans la section II ci-dessous que des informations chimiques et structurales de première importance peuvent être obtenues grâce à la RMN. D'autre part, il est bien connu que la diffusion ionique rapide est un mécanisme de relaxation nucléaire très efficace. Nous discuterons ce point en insistant particulièrement sur les difficultés d'interprétation des résultats expérimentaux inhérentes au choix d'un modèle pour le mécanisme de diffusion.

Notre travail expérimental a porté sur les exemples de l'alumine -β à l'ammonium et des acides antimoniques $H_2Sb_4O_{11}.\ nH_2O$. Ces deux composés très différents, en particulier en ce qui concerne leur mécanisme de conduction, seront présentés brièvement dans la section III de cette Introduction. Nous y décrirons également rapidement l'appareillage expérimental que nous avons utilisé.

I. LES SUPERCONDUCTEURS PROTONIQUES

L'essor des superconduteurs protoniques est récent : il date de 1978-1979 et est bien postérieur à celui des autres superconducteurs ioniques qui remonte à la fin des années 60. Ceci tient en grande partie à la difficulté de la caractérisation chimique de ces matériaux qui sont souvent hydratés et dont les propriétés peuvent dépendre fortement du degré d'humidité de l'atmosphère ambiente. Les applications technologiques des superconducteurs protoniques sont pourtant nombreuses et prometteuses. La principale est la fabrication de piles à combustible permettant de produire de l'électricité à partir de l'hydrogène en récupérant le potentiel de la réaction $H_2 + 1/2\ O_2 \longrightarrow H_2O$.[2] D'autres applications existent dans les domaines suivants : senseurs d'hydrogène, dispositifs d'affichage, fabrication de supercapacités et de nouvelles batteries.[3]

Sur le plan fondamental, les superconducteurs protoniques présentent des problèmes bien spécifiques par rapport aux autres superconducteurs ioniques. En particulier, un point intéressant est la possibilité d'observer des phénomènes de diffusion quantique dûs à la légèreté de la particule qui diffuse. De tels effets sont connus expérimentalement depuis longtemps dans les hydrures métalliques où l'hydrogène est sous forme atomique.[4] Les exemples sont à l'heure actuelle peu nombreux dans les superconducteurs protoniques, probablement parce que dans ceux qui ont été les plus étudiés jusqu'ici la particule qui diffuse n'est pas H^+, mais H_3O^+ ou NH_4^+, comme nous le verrons ci-dessous. Signalons toutefois l'exemple du composé $HTaWO_6$ pour lequel une comparaison des résultats de relaxation nucléaire dans un échantillon "naturel" et dans un échantillon deutéré a mis en évidence des effets de diffusion quantique.[5]

Le deuxième intérêt spécifique des superconducteurs protoniques réside dans la possibilité d'observer plusieurs mécanismes de conduction différents. De ce point de vue, nous pouvons distinguer trois catégories de matériaux :

1. Les bronzes d'hydrogène. Ces composés sont synthétisés par diffusion d'hydrogène dans un réseau d'oxyde de métal de transition comme WO_3, MoO_3, V_2O_5,... Une liaison chimique s'établit entre l'atome d'hydrogène et un atome d'oxygène du réseau, la nature exacte de cette liaison (OH, OH_2,..?) et la charge effective portée par l'atome d'hydrogène restant pour l'heure controversée[6]. La diffusion des atomes d'hydrogène par saut d'un oxygène à l'autre produit une conduction ionique.

2. Les superconducteurs ioniques à mécanisme de conduction de type "véhicule"[7]. Dans ces composés, les protons appartiennent à des ions complexes comme H_3O^+, NH_4^+, $N_2H_5^+$,... et la conduction est due à la diffusion de ces ions. L'alumine -β à l'ammonium est un exemple de matériau entrant dans cette catégorie.

3.Les superconducteurs protoniques à mécanisme de conduction de type Grotthuss. Il existe dans ces composés un réseau continu de liaisons hydrogène reliant des centres donneurs de proton à des centres accepteurs. De tels couples sont par exemple H_3O^+/H_2O, H_2O/OH^- ou NH_4^+/NH_3. La diffusion à longue distance des protons peut alors se faire par un mécanisme analogue à celui qui existe dans les solutions aqueuses[8], constitué d'une succession de rotations moléculaires et de sauts de proton dans les liaisons hydrogènes. Ce mécanisme est schématisé sur la figure 1 de l'article de la section II de la deuxième partie de cette thèse, page 110. Deux sous-catégories de matériaux ont été distinguées par England et al.[9]: a) les solides hydratés particulaires qui sont constitués de particules chargées de taille microscopique (~ 100 Å), séparées les unes des autres par une solution aqueuse contenant des ions H_3O^+ ou OH^- et b) les solides hydratés à charpente rigide, qui sont formés d'une charpente covalente tridimensionnelle percée de canaux cristallographiques dans lesquels se trouvent les ions H_3O^+ ou OH^- et les molécules H_2O. Les oxydes hydratés $SnO_2.nH_2O$ et $TiO_2.nH_2O$ sont des exemples de composés particulaires,[10] alors que les acides antimoniques $Sb_2O_5.nH_2O$[11] et $H_2Sb_4O_{11}.nH_2O$ sont des hydrates à charpente rigide.

Les deux types de mécanisme de conduction, "véhicule" et Grotthuss, sont bien différenciés sur la figure 0.1 due à Kreuer et al.[7] On remarque en particulier le rôle joué par les rotations

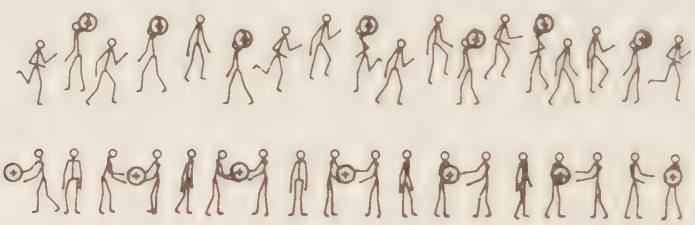

Figure 0.1 Illustration des mécanismes de conduction protonique de type "véhicule" (en haut) et de type Grotthuss (en bas), d'après Kreuer et al.[7] Dans le mécanisme "véhicule", le proton est pris en charge et transporté par par une molécule mobile. Dans le mécanisme Grotthuss, les molécules sont fixes et jouent alternativement le rôle de donneur et d'accepteur de proton. La progression du proton le long de la chaîne nécessite la rotation du donneur ou de l'accepteur.

moléculaires dans le deuxième cas. Dans les solides contenant des ions H_3O^+, il est souvent difficile de réaliser des expériences déterminantes qui permettraient de conclure en faveur de l'un ou l'autre de ces mécanismes. Par exemple, l'hydrogèno-phosphate d'uranyl, HUP, qui est le superconducteur protonique le plus étudié, fait l'objet d'une controverse quant à la nature de son mécanisme de conduction.[7,12] Dans la deuxième partie de ce travail, nous

rapporterons des résultats de relaxation nucléaire nous permettant de conclure de façon nette à un mécanisme de type Grotthuss dans $H_2Sb_4O_{11}.nH_2O$.

noyau	spin	abondance naturelle (%)	rapport gyromagnétique (MHz dans 10kG)	sensibilité relative (pour un nombre égal de noyaux, à fréquence constante)
^{1}H	1/2	99.98	42.576	1
^{2}H	1	$1.6\ 10^{-2}$	6.536	$9.65\ 10^{-3}$
^{6}Li	1	7.43	6.265	$8.50\ 10^{-3}$
^{7}Li	3/2	92.57	16.547	0.294
^{19}F	1/2	100	40.055	0.833
^{23}Na	3/2	100	11.262	$9.25\ 10^{-2}$
^{39}K	3/2	93.08	1.987	$5.08\ 10^{-4}$
^{41}K	3/2	6.91	1.092	$8.44\ 10^{-5}$
^{63}Cu	3/2	69.09	11.285	$9.31\ 10^{-2}$
^{65}Cu	3/2	30.91	12.090	0.114
^{107}Ag	1/2	51.35	1.723	$6.62\ 10^{-5}$
^{109}Ag	1/2	48.65	1.981	$1.01\ 10^{-4}$

Table 0.1

II.L'APPORT DE LA RMN

Les techniques de la résonance magnétique nucléaire sont abondamment utilisées pour étudier les mouvements atomiques, ioniques et moléculaires dans les solides[13]. Elles sont sensibles à l'environnement immédiat des noyaux résonants et à ses fluctuations dans le temps et peuvent donc apporter des informations chimiques et structurales ainsi que des renseignements sur le mécanisme de diffusion. La résonance du proton (^1H) dans les superconducteurs protoniques est d'un intérêt tout particulier pour les raisons suivantes :

i) Le proton (^1H) est le plus sensible en RMN de tous les noyaux. Ceci est dû à la valeur très élevée de son facteur gyromagnétique γ. Nous comparons dans la table 0.1 les valeurs de γ de la plupart des noyaux appartenant à des ions pouvant diffuser rapidement dans les solides.

ii) Etant une particule de spin 1/2, le proton n'est pas soumis aux interactions quadrupolaires dont l'effet est d'élargir, et donc d'atténuer, le signal de résonance et de rendre plus complexe son interprétation. Il est soumis essentiellement aux interactions dipolaires magnétiques qui dépendent seulement de la géométrie du système des spins nucléaires[14]. Il s'agit d'une propriété rare parmi les noyaux apparaissant dans la table 0.1.

iii) Dans la plupart des matériaux, le proton peut être échangé par le deutérium (^2H), qui est un noyau d'une sensibilité correcte et qui, portant un spin 1, est soumis à des effets quadrupolaires qui peuvent apporter des informations structurales et dynamiques complémentaires. La deutération peut présenter un second intérêt, qui est le suivant : La masse de la particule étant faible, la diffusion du proton peut être gouvernée par des effets quantiques dont la grandeur dépend beaucoup de la masse. La recherche d'une dépendance isotopique entre ^1H et ^2H peut donc être un test de l'existence et une mesure de la grandeur de ces effets.

Notre but dans cette section est d'illustrer les possibilités, et de discuter les difficultés, de la RMN appliquée à l'étude des superconducteurs protoniques. Nous montrerons dans le premier paragraphe que l'analyse des spectres dipolaires obtenus dans le régime "réseau-rigide" (c'est-à-dire à très basse température) peut fournir des informations chimiques et structurales de première importance. Le deuxième paragraphe sera consacré aux effets de la diffusion sur les relaxations spin-spin et spin-réseau des protons. Nous insisterons particulièrement sur les pièges que peut présenter l'application de modèles de relaxation trop simple à des matériaux très désordonnés, comme ceux qui nous intéressent ici. Nous ne discuterons pas de l'utilisation des techniques de RMN spécialisées, comme la mesure directe des coefficients de diffusion par la technique des champs pulsés ou la RMN à haute résolution dans les solides, car nous n'y avons pas eu recours dans le présent travail, les résultats obtenus par les techniques classiques donnant déjà ample matière à notre réflexion.

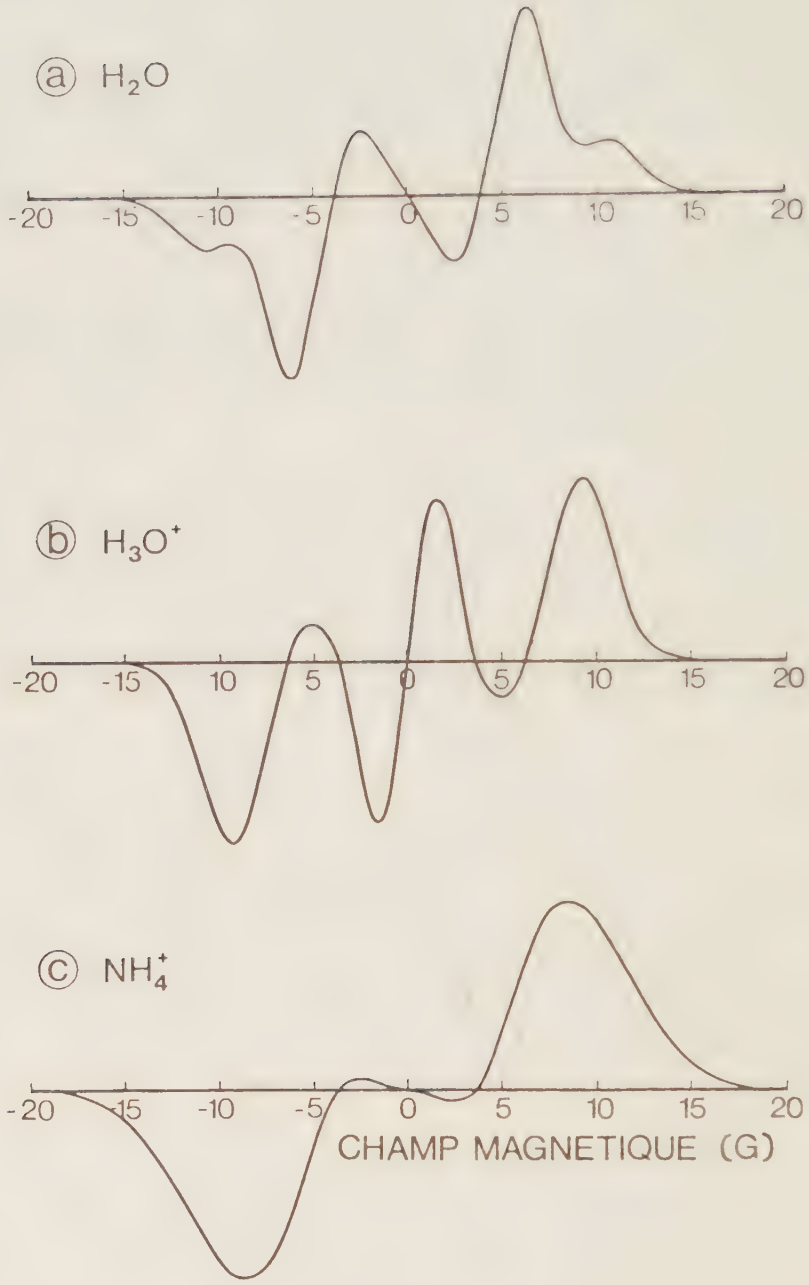

Figure 0.2 Spectres de dérivée d'absorption en régime réseau-rigide typiques a) d'un système à deux protons (H_2O), b) d'un système à trois protons (H_3O^+), c) d'un système à quatre protons (NH_4^+).

1. Les spectres dipolaires dans le régime "réseau-rigide"

Quand on descend à des températures suffisamment basses (en général quelques dizaines de Kelvin), tous les mouvements atomiques et moléculaires deviennent "gelés" à l'échelle de temps de la RMN ($\sim 10^{-5}$ sec.). C'est le regime "réseau-rigide" pour lequel la forme du spectre de résonance est gouvernée par la grandeur des interactions dipolaires magnétiques statiques W_{ij} entre toutes les paires de spins i et j du système de spins nucléaires présents dans l'échantillon. La forme du spectre reflète la distribution des champs locaux $\Sigma_i W_{ij}/\hbar\gamma_j I_j$ vus par les différents noyaux j. L'interaction W_{ij} dépend seulement de la distance r_{ij} entre les spins et de l'orientation du vecteur $\vec{r}_{ij}$ par rapport au champ magnétique :[14]

$$W_{ij} = \frac{\hbar\gamma_i\gamma_j}{r_{ij}^3}\left[\vec{I}_i.\vec{I}_j - 3\frac{(\vec{I}_i.\vec{r}_{ij})(\vec{I}_j.\vec{r}_{ij})}{r_{ij}^2}\right] \qquad (1)$$

Grâce à cette dépendance en r^{-3}, l'analyse quantitative du spectre expérimental peut être un outil d'une grande précision pour étudier l'entourage du proton dans le solide.

a. Interactions intramoléculaires et structure fine dipolaire

Quand un petit nombre de protons sont plus proches les uns des autres que de tous les autres noyaux du système, comme par exemple au sein d'une molécule d'eau ou d'un ion H_3O^+ ou NH_4^+, leurs interactions mutuelles (interactions intramoléculaires) dominent toutes les autres et le spectre de résonance présente une structure fine caractéristique de la géométrie de l'ion ou de la molécule.[15] On peut ainsi obtenir une information chimique intéressante qui, par rapport aux méthodes d'absorption infra-rouge ou de spectroscopie Raman, a l'avantage d'être quantitative. Une paire de spins 1/2 (par exemple les deux protons d'une molécule d'eau) donne lieu au fameux doublet de Pake[16]. Les spectres de groupes de trois (exemple H_3O^+) ou quatre (exemple : NH_4^+) spins 1/2 situés à égale distance les uns des autres ont été calculés par Andrew et al.[17] et par Tomita[18], respectivement. Nous présentons sur la figure 0.2 des spectres de dérivée d'absorption typiques de chacune de ces situations. Le cas d'une configuration triangulaire isocèle, dont un exemple est la situation intermédiaire entre l'ion équilatéral H_3O^+ et l'association d'une molécule d'eau et d'un troisième proton éloigné, a été étudié par Dorémieux-Morin[19]. Nous en reparlerons plus en détail dans la section II de la partie de cette thèse consacrée aux acides antimoniques. Une autre complication pouvant se rencontrer dans les solides hydratés est la formation d'ions plus complexes comme $H_5O_2^+$, $H_7O_3^+$,... Des spectres expérimentaux ont été obtenus pour ces configurations par Herzog-Gance et al.[20] Les ions ammonium présentent aux très basses températures un

comportement particulier quand ils sont soumis, comme c'est souvent le cas, à un effet tunnel rotationnel. L'isomérisme de spin qui en résulte se traduit par un rétrécissement du spectre de résonance[21] par rapport à celui d'un ion statique. L'alumine -β à l'ammonium nous en fournira un exemple.

b. Elargissement dipolaire homogène

Les ions et les molécules comme H_2O, H_3O^+ et NH_4^+ possèdent des axes de symétrie autour desquels ils peuvent se réorienter avec un temps caractéristique qui diminue quand la température augmente. Quand ce temps caractéristique devient de l'ordre de grandeur de l'inverse de la largeur du spectre de RMN réseau-rigide, exprimée en unités de fréquence, les interactions intramoléculaires sont moyennées par la rotation, ce qui provoque la disparition des structures du spectre de résonance. Le signal devient formé d'une seule raie dont la largeur et la forme sont dues aux interactions entre protons appartenant à des ions ou molécules différents (interactions intermoléculaires) et aux interactions entre les protons et les autres noyaux de spin non nul éventuellement présents dans le cristal. La situation est la même dans les composés où les protons n'appartiennent pas à des groupes comme H_2O, H_3O^+ ou NH_4^+, mais sont magnétiquement isolés les uns des autres, par exemple des protons en liaison hydroxyl OH.

On peut alors comparer le second moment expérimental de la raie de résonance, défini par :

$$\langle \Delta\omega^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} (\omega - \omega_0)^2 \, g(\omega) \, d\omega \qquad (2)$$

où $g(\omega)$ est la fonction de forme normalisée du spectre d'absorption et ω_0 la fréquence centrale de résonance, avec le second moment théorique calculé par Van Vleck[22] :

$$\langle \Delta\omega^2 \rangle = \frac{9}{16} \gamma_H^4 \hbar^2 \sum_k (1 - 3\cos^2\theta_{jk})^2 r_{jk}^{-6}$$
$$+ \frac{1}{3} \gamma_H^2 \hbar^2 \sum_n \gamma_n^2 S_n (S_n+1) \sum_{l_n} (1 - 3\cos^2\theta_{jl_n})^2 r_{jl_n}^{-6} \qquad (3)$$

Ici r_{ij} et θ_{ij} dénotent respectivement la distance entre les noyaux i et j et l'angle entre $\vec{r}_{ij}$ et le champ magnétique extérieur. Le premier terme représente l'interaction homonucléaire entre protons, labellés i et j. Le second terme représente la somme sur toutes les autres espèces nucléaires n, de spin S_n et de moment gyromagnétique γ_n, de l'interaction hétéronucléaire entre les protons labellés j et les autres spins labellés l_n. La somme Σ_k (respectivement, Σ_{l_n}) courre sur tous les protons (respectivement, tous les autres noyaux du système), partant du proton j. Si tous les protons sont dans des sites équivalents, ces sommes sont indépendantes de j et le second moment est donné exactement par l'expression (3). S'il existe plusieurs sites inéquivalents pour les protons, la valeur du second moment résultant est la moyenne pondérée des différents $\langle \Delta\omega^2 \rangle$ calculés pour les différents sites.

Grâce à la dépendance de $\langle \Delta\omega^2 \rangle$ en r^{-6}, la mesure du second moment peut être une méthode cristallographique précise. Elle a d'ailleurs été utilisée avec succès dans différents composés à l'hydrogène, en particulier les hydrures métalliques[23], pour localiser les atomes d'hydrogène, rôle pour lequel les méthodes cristallographiques habituelles (rayons X et neutrons) perdent beaucoup de leur efficacité. Nous présenterons dans la première partie de ce travail une analyse très détaillée du second moment de la raie de résonance des protons dans l'alumine -β à l'ammonium, qui nous permettra de déterminer la structure du défaut associé à la non-stoechiométrie dans ce matériau très désordonné.

2. Les effets de la diffusion des protons sur la RMN

Dans les superconducteurs protoniques, chaque proton, du fait de sa propre diffusion et de la diffusion de tous les protons voisins, est soumis à un environnement nucléaire fluctuant dans le temps. L'interaction dipolaire qu'il subit est donc elle aussi dépendante du temps, ce qui est la source d'un mécanisme de relaxation spin-réseau efficace et ce qui provoque un rétrécissement de la raie de résonance au-dessus d'une certaine température. L'interaction dipolaire W_{ij} étant une interaction à assez courte portée (voir expression (1)), ces effets de relaxation sont sensibles aux aspects microscopiques de la diffusion et complètent les mesures de conductivité basse fréquence qui donnent une information macroscopique. Toutefois, la relation entre la relaxation nucléaire et la diffusion a l'inconvénient de ne pas être directe: elle se fait par l'intermédiaire des fonctions de corrélation dans le temps des interactions W_{ij}, modulées par la diffusion, et elle dépend donc du modèle que l'on choisit pour décrire la diffusion. Nous insistons sur ce point qui, comme nous le verrons ci-dessous, fait de la RMN une technique difficile, bien que d'un grand potentiel, pour l'étude des problèmes de diffusion dans les solides. Nous pensons en particulier que la plupart des nombreux désaccords observés entre les résultats expérimentaux de RMN et de mesure de conductivité ne sont qu'apparents et proviennent de l'utilisation d'un modèle trop simplifié pour décrire la diffusion dans ces composés généralement très désordonnés et donnant lieu à des effets de corrélation ion-ion importants, que sont les superconducteurs ioniques, qu'ils soient conducteurs par les protons ou par d'autres ions. Nous reviendrons plus en détail sur ce point dans le paragraphe b) après avoir fait quelques rappels généraux sur la théorie de la relaxation nucléaire.

a. Rappels théoriques

Relaxation spin-réseau

L'expression donnant le temps de relaxation spin-réseau T_1 pour un mécanisme de diffusion modulant l'interaction dipolaire proton-proton est la suivante :[24]

$$T_1^{-1} = \frac{9}{8} \gamma^4 \hbar^2 \left[J^{(1)}(\omega_0) + J^{(2)}(2\omega_0) \right] \qquad (4)$$

où ω_0 est la fréquence de résonance. Les fonctions $J^{(n)}(\omega)$ sont les densités spectrales de la fluctuation au cours du temps des fonctions $F_{ij}^{(n)}(t)$ représentant la partie spatiale de l'interaction W_{ij} (cf. expression (1)). Elles s'obtiennent par transformation de Fourier des fonctions de corrélation $G^{(n)}(t)$ des fonctions $F_{ij}^{(n)}(t)$:

$$J^{(n)}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} G^{(n)}(t)\, e^{i\omega t}\, dt \qquad (5)$$

$$G^{(n)}(t) = \sum_j \overline{F_{ij}^{(n)}(0)\, F_{ij}^{(n)}(t)} \qquad (6)$$

avec

$$F_{ij}^{(0)}(t) = (1 - 3\cos^2\theta_{ij})\, r_{ij}^{-3} \qquad (7a)$$

$$F_{ij}^{(2)}(t) = \sin\theta_{ij}\cos\theta_{ij}\exp(i\varphi_{ij})\, r_{ij}^{-3} \qquad (7b)$$

$$F_{ij}^{(3)}(t) = \sin^2\theta_{ij}\exp(2i\varphi_{ij})\, r_{ij}^{-3} \qquad (7c)$$

où r_{ij}, θ_{ij} et φ_{ij} sont les coordonnées sphériques du vecteur $\vec{r}_{ij}$ entre le proton i et le proton j par rapport à la direction du champ magnétique extérieur. Le mouvement de diffusion en fait des variables dépendantes du temps. Nous donnerons dans le paragraphe b) les expressions explicites de $J^{(n)}(\omega)$ calculées pour des modèles simples de diffusion.

Rétrécissement par le mouvement et relaxation spin-spin

Comme nous l'avons vu plus haut, la forme du spectre de résonance réseau-rigide résulte de la distribution des champs locaux "vus" par les différents protons. Si ceux-ci se mettent à bouger rapidement les uns par rapport aux autres, le champ local vu par chacun fluctue rapidement et seule sa valeur moyenne est observée. Cette valeur moyenne du champ local étant évidemment plus petite que sa valeur instantanée, nous observons un rétrécissement du signal de résonance. L'évolution de la forme de raie au cours du rétrécissement peut être obtenue semi-quantitativement en utilisant le raisonnement suivant[13] qui est indépendant de tout modèle de diffusion et que nous reprenons ici en détail car nous aurons à le remanier pour discuter la diffusion à basse dimensionnalité dans la section IV de la partie de cette thèse consacrée à l'alumine -β à l'ammonium.

Nous rappelons que le spectre d'absorption $h(u) = h(\omega - \omega_0)$ est la transformée de Fourier de la fonction de précession libre $f(t)$ qui décrit le signal observé lors d'une expérience en impulsions :

$$h(u) = \int_0^{\infty} f(t)\exp(i\omega t)\, dt \qquad (8)$$

Moyennant certaines hypothèses, f(t) peut s'écrire

$$f(t) = \exp\left(-\int_0^t (t-\tau)\, g(\tau)\, d\tau\right) \quad , \qquad (9)$$

où $g(\tau)$ est la fonction de corrélation des fluctuations $\omega(\tau)$ du champ local au cours de la diffusion :

$$g(\tau) = \langle \omega(0)\, \omega(\tau) \rangle \quad , \qquad (10a)$$

avec

$$g(0) = \langle \omega(0)\omega(0) \rangle = \langle \Delta\omega^2 \rangle \quad , \qquad (10b)$$

valeur du second moment en réseau rigide. Si τ_o est le temps caractéristique de la diffusion (temps moyen de saut entre deux sites), $g(\tau)$ varie comme sur la figure 0.3:

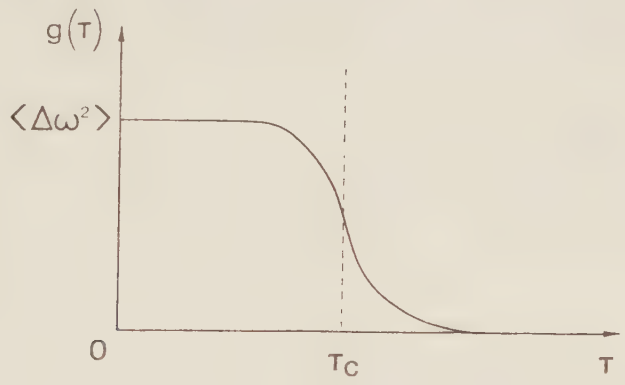

Figure 0.3

Suivant la valeur de τ_c, les deux cas limites suivants peuvent être considérés :

i) si τ_c est suffisamment long pour que la condition $\langle \Delta\omega^2 \rangle \tau_c^2 >> 1$ soit vérifiée (régime basse température), nous pouvons, pour les valeurs de τ plus petites que τ_c, remplacer $g(\tau)$ par $\langle \Delta\omega^2 \rangle$ dans (9). Nous obtenons alors:

$$f(t) \sim \exp\left(-\frac{\langle \Delta\omega^2 \rangle}{2} t^2\right) \quad , \qquad (11)$$

la contribution des temps τ plus grands que τ_c dans l'intégrale (9) étant négligeable. En utilisant (8), il vient :

$$h(\omega - \omega_o) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \langle \Delta\omega^2 \rangle}} \exp\left(-\frac{(\omega - \omega_o)^2}{2\langle \Delta\omega^2 \rangle}\right) \qquad (12)$$

La raie est gaussienne, de second moment égal à $\langle\Delta\omega^2\rangle$. C'est la raie du régime réseau-rigide.

ii) si τ_c est suffisamment court pour que la condition $\langle\Delta\omega^2\rangle\tau_c^2 \ll 1$ soit vérifiée (régime haute température) nous pouvons écrire, pour t plus grand que τ_c : $\int_0^t (t-\tau)g(\tau)\,d\tau \sim t\int_0^\infty g(\tau)\,d\tau$. Les variations de f(t) pour les temps t plus petits que τ_c peuvent être négligées car elles donnent lieu à une contribution non observable au spectre de résonance. Nous avons alors :

$$f(t) = \exp\left(-t\int_0^\infty g(\tau)\,d\tau\right) \qquad (13)$$

A ce stade, on suppose habituellement[13] que l'intégrale $\int_0^\infty g(\tau)\,d\tau$ converge. Cette hypothèse est en général justifiée dans le cas d'une diffusion à trois dimensions comme nous le verrons dans la section IV de la première partie de ce travail. Sa valeur est alors de l'ordre de $\langle\Delta\omega^2\rangle\tau_c$ (voir figure 0.3) et nous obtenons :

$$f(t) \sim \exp(-\alpha\langle\Delta\omega^2\rangle\tau_c t) \qquad (14)$$

où α est une constante de l'ordre de l'unité. Par transformation de Fourier, il vient :

$$h(\omega-\omega_o) = \frac{1}{\pi}\,\frac{\alpha\langle\Delta\omega^2\rangle\tau_c}{(\alpha\langle\Delta\omega^2\rangle\tau_c)^2+(\omega-\omega_o)^2} \qquad (15)$$

La raie est lorentzienne, de largeur :

$$\delta\omega = \alpha\langle\Delta\omega^2\rangle\tau_c \qquad (16)$$

Dans ce cas, et dans ce cas seulement, nous pouvons définir un temps de relaxation spin-spin T_2 égal à la constante de temps de la précession libre (14) :

$$\frac{1}{T_2} = \delta\omega = \alpha\langle\Delta\omega^2\rangle\tau_c \qquad (17)$$

En plus de la condition $\langle\Delta\omega^2\rangle\tau_c^2 \ll 1$, cette expression n'est valable que pour $\omega_o\tau_c \gg 1$ (régime adiabatique). L'expression générale de T_2 sur tout le domaine $\langle\Delta\omega^2\rangle\tau_c^2 \ll 1$ est donnée par:[24]

$$\frac{1}{T_2} = \frac{9}{32}\gamma^2\hbar^2\left[J^{(0)}(0) + 10\,J^{(1)}(\omega_o) + J^{(2)}(2\omega_o)\right] \qquad (18)$$

avec les notations introduites dans les expressions (5-7). Nous remarquons que la formule (18) n'a plus de sens si $J^{(0)}(\omega)$ diverge quand ω tend vers 0. D'après l'expression (6), nous voyons que ceci se produit si l'intégrale de l'expression (13) diverge. Nous avons précisément vu que dans ce cas la raie n'est pas lorentzienne et donc que le temps de relaxation T_2 ne peut plus être défini, ce qui est bien cohérent. Nous verrons dans la section IV de la première partie, page 79 et suivantes, que cette situation se présente en particulier dans le cas d'une diffusion à une dimension ou à deux dimensions.

b. Les modèles simples pour le calcul des densités spectrales

Le modèle le plus simple pour les fonctions de corrélation $G^{(n)}(t)$ est celui proposé par Blumbergen, Purcell et Pound[25] (modèle BPP). C'est un modèle phénoménologique qui ne dépend pas du choix d'un mécanisme pour décrire la diffusion. Il suppose simplement que les fonctions de corrélation décroissent exponentiellement dans le temps avec un temps caractéristique τ_c que l'on assimile au temps moyen entre deux sauts :

$$G^{(n)}(t) \quad \alpha \quad \exp\left(-\frac{t}{\tau_c}\right) \qquad (19)$$

Par transformation de Fourier, nous en déduisons les densités spectrales :

$$J^{(n)}(\omega) \quad \alpha \quad \frac{\tau_c}{1 + \omega^2\tau_c^2} \qquad (20)$$

Cette fonction passe par un maximum quand $\omega\tau_c = 1$ et admet les comportements asymptotiques suivants :

$$J^{(n)}(\omega) \quad \alpha \quad \tau_c \qquad \text{pour } \omega\tau_c << 1$$

$$J^{(n)}(\omega) \quad \alpha \quad \omega^{-2}\tau_c^{-1} \qquad \text{pour } \omega\tau_c >> 1.$$

De nombreux modèles plus physiques ont été utilisés pour calculer les densités spectrales $J^{(n)}(\omega)$. Les deux approches principales consistent à décrire la diffusion soit par un modèle de marche au hasard sur un réseau discret, soit à partir de l'équation de diffusion dans un milieu continu (équation de la chaleur). Dans deux articles de revue, Bjorkstam et Villa[26] et Sholl[27] montrent que, pour un milieu tridimensionnel, ces différents modèles n'apportent pas de bouleversement aux résultats de la théorie de BPP dont les prédictions semi-quantitatives restent valables. Elles peuvent se résumer comme suit :

i. T_1 admet un minimum pour $\omega_0\tau_c \sim 1$.

ii. T_1 varie comme $\omega_0^2\tau_c$ pour $\omega_0\tau_c << 1$.

iii. T_1 varie comme τ_c^{-1} pour $\omega_0\tau_c >> 1$.

iv. Le spectre réseau-rigide n'est pas affecté par la diffusion tant

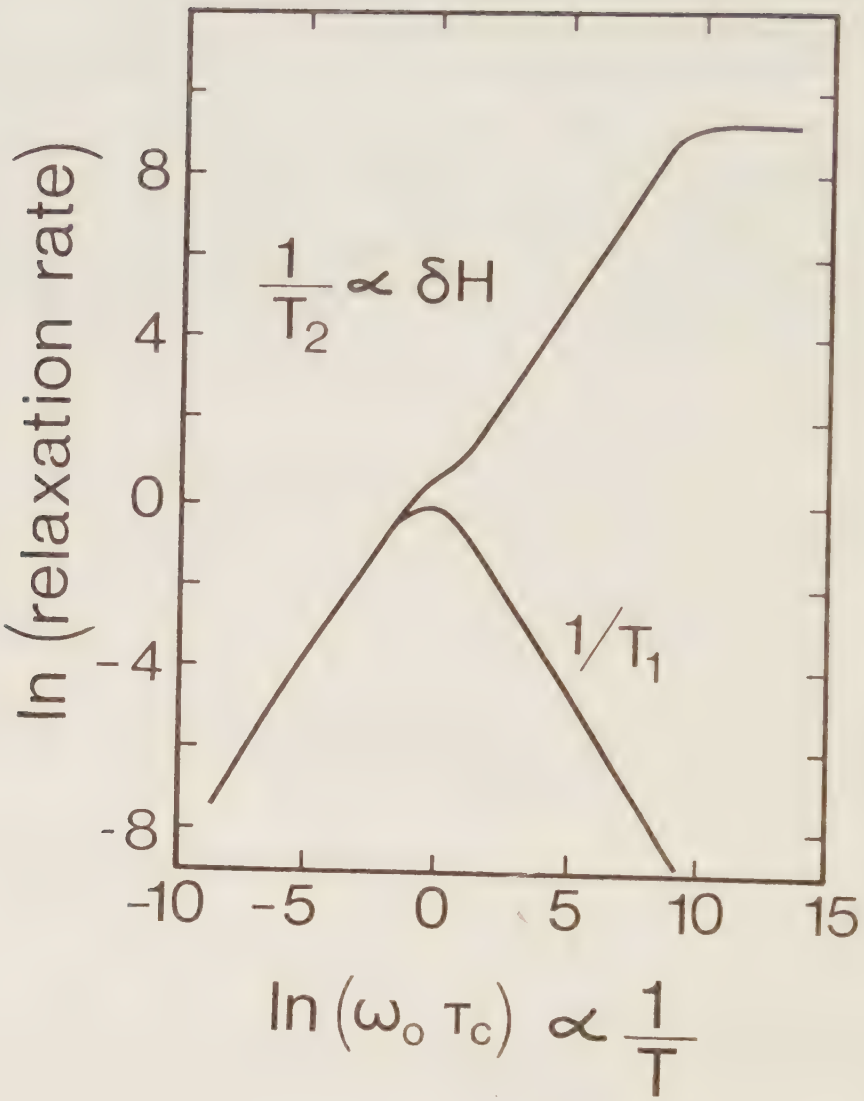

Figure 0.4 Variation de $\log(T_2^{-1})$ et de $\log(T_1^{-1})$ en fonction de l'inverse de la température dans le modèle de BPP.

que la quantité $\langle\Delta\omega^2\rangle\tau_c^2$ est supérieure à 1. Quand elle devient plus petite que 1, la raie devient lorentzienne et son T_2 est donné par $T_2^{-1} \sim \langle\Delta\omega^2\rangle\tau_c$.

v. Pour $\omega_0\tau_c \ll 1$, nous avons $T_1 = T_2$. C'est le régime de rétrécissement extrême.

Si le temps de corrélation τ_c suit une loi d'Arrhénius :

$$\tau_c = \tau_0 \exp \frac{E}{kT} , \qquad (21)$$

où E est l'énergie d'activation du mouvement, le comportement de $\log(T_1)$ et de $\log(T_2)$ en fonction de l'inverse de la température est celui représenté sur la figure 0.4. L'énergie d'activation du mouvement est donné par la pente des portions rectilignes de ces courbes, $\log(T_1)$ ayant en principe une forme symétrique par rapport à son minimum. Cette énergie d'activation est en principe la même que celle mesurée par conductivité puisque σ est inversement proportionnel à τ_c :

$$\sigma = \frac{ne^2}{kT} \frac{a^2}{\tau_c} , \qquad (22)$$

où n est le nombre d'ions mobiles et a la distance entre sites. L'ordre de grandeur du terme préexponentiel τ_0 s'obtient en écrivant la condition $\langle\Delta\omega^2\rangle\tau_c^2 \sim 1$ à la température où commence le rétrécissement ou la condition $\omega_0\tau_c \sim 1$ à la température du minimum de T_1. Dans la théorie classique de la diffusion, τ_0 est égal à l'inverse de la fréquence d'oscillation de la particule au fond de son puits de potentiel; son ordre de grandeur est donc $\tau_0 \sim 10^{-13}$ sec.

Dans la réalité, les cas ou les prédictions (i-v) sont effectivement expérimentalement vérifiées apparaissent comme étant l'exception, plutôt que la règle générale. En effet, dans un grand nombre de composés superconducteurs ioniques étudiés par RMN, sont observées des déviations qualitatives importantes par rapport à la théorie de BPP, comme par exemple,

- des incohérences entre les résultats de T_1 et de T_2,
- des pics de $\mathrm{Log}(T_1)$ asymétriques,
- des dépendances en fréquence de T_1 suivant des lois $T_1 \propto \omega^{\alpha}$ avec $\alpha \neq -2$ pour $\omega_0\tau_c \gg 1$ et $\alpha \neq 0$ pour $\omega_0\tau_c \ll 1$, [28]
- des désaccords entre l'énergie d'activation mesurée par RMN et celle mesurée par conductivité,
- des termes préexponentiels différents par plusieurs ordres de grandeur de la valeur "normale" 10^{-13} sec.

Ces comportements non conformes à la théorie de BPP ne sont pas spécifiques des conducteurs aux protons mais s'observent aussi dans les autres superconducteurs ioniques, ainsi que dans les autres matériaux où existe une diffusion rapide, par exemple dans les hydrures

métalliques. A notre avis, ils s'expliquent par la trop grande simplicité du modèle BPP, et des autres modèles simples, en regard de la complexité structurale de ces matériaux. Les causes possibles de déviations par rapport à ces modèles simples sont multiples dans les superconducteurs ioniques : effets de basse dimensionnalité, forte corrélation dans le mouvement des ions, distribution des barrières d'énergie due au désordre structural, etc. Nous avons discuté ces différentes causes dans un récent article de revue[29]. Dans le même article nous avons également examiné les causes possibles d'anomalie dans la valeur du terme préexponentiel τ_0 : effets de basse dimensionnalité, nécessité d'une modification de la théorie classique de la diffusion (équation (21)) si l'amortissement est faible (passage du régime absolu d'Eyring au régime de Kramers[30]), effet de diffusion quantique, etc.

Nous retirons de ce paragraphe l'idée générale que la relaxation nucléaire ne doit pas être considérée comme une technique de routine pour l'étude de la diffusion dans les superconducteurs ioniques. En fait, chaque nouveau matériau étudié pose en général un nouveau problème de RMN qu'il faut commencer par résoudre avant de pouvoir tirer des informations sur le mécanisme de conduction.

III. NOTRE CONTRIBUTION

Nous avons étudié deux superconducteurs protoniques qui possèdent des mécanismes de conduction différents. Dans l'alumine -β à l'ammonium la conduction est due à la diffusion des ion NH_4^+ ; c'est donc un mécanisme de type "véhicule". Dans les acides antimoniques $H_2Sb_4O_{11}.nH_2O$ nous avons affaire à un mécanisme de type Grotthuss, le couple donneur/accepteur de protons étant H_3O^+/H_2O.

Nous avons effectué dans ces deux composés des expériences de RMN dans la gamme de température s'étendant de 1.5 K à la température de décomposition du matériau, qui est de 530 K pour l'alumine-β à l'ammonium et de 380 K pour l'acide antimonique. Ces expériences ont porté sur l'enregistrement du spectre de résonance en onde continue avec en particulier la mesure du second moment et de la largeur de raie et sur la mesure en impulsions des temps de relaxation spin-réseau (T_1) et spin-spin (T_2). L'appareillage utilisé était le suivant :

a. RMN en onde continue

Nous disposons de deux spectromètres de types différents dont le choix dépend de la température de travail. Entre 1.5 et 100 K nous avons utilisé un spectromètre à pont radio-fréquence fabriqué au laboratoire. Entre 80 et 530 K nous avons utilisé un spectromètre Varian V 4200. Dans les deux cas la gamme de fréquence utilisable est 2-16 MHz. Un microordinateur Commodore 3016 permet de digitaliser le spectre de résonance et d'effectuer des calculs simples comme la soustraction de la ligne de base, le calcul du second moment, ou l'accumulation de plusieurs balayages dans le but d'améliorer le rapport signal-sur-bruit.

b. RMN en impulsions

Pour les mesures de T_1 et de T_2 nous disposons d'un spectromètre construit au laboratoire dont les caractéristiques principales sont un excellent facteur de bruit (<1.1) et un "temps mort" de l'ordre de 10 microsecondes. Sa gamme de fréquence est 2-40 MHz. Un moyenneur multicanaux Nicolet 1071 permet d'accumuler les signaux faibles pour améliorer le rapport signal-sur-bruit. L'ensemble est couplé à un microordinateur Commodore 3016 dont la fonction est de gérer les séquences d'impulsions et d'accélérer le dépouillement des résultats.

c. Contrôle de la température

Entre 1.5 et 4.2 K l'échantillon était à l'intérieur d'un dewar contenant de l'hélium liquide sur lequel il est possible de pomper pour faire descendre la température. Entre 4 et 100 K pour les expériences en onde continue et entre 4 et 500 K pour les expériences en impulsions, nous avons utilisé un équipement cryogénique à circulation d'hélium Oxford Instruments CF 200 régulé sur un thermocouple Au-Fe10% / Chromel. Pour les expériences en onde continue entre 80 et 530 K, nous avons utilisé une installation à température

variable Varian E 257 à circulation d'azote, régulée sur une résistance de platine.

Grâce à cet arsenal, nous avons disposé d'une grande souplesse d'expérimentation qui nous a permis dans les deux matériaux d'obtenir des résultats originaux dans les différents domaines d'intérêt (structural, chimique et sur le mécanisme de diffusion) discutés dans la partie II ci-dessus. Résumons nos résultats les plus significatifs :

1.Alumine -β à l'ammonium

- A la température de l'hélium liquide nous observons l'effet tunnel rotationnel des ions NH_4^+, dont l'étude permet de clore une polémique sur l'orientation de l'ion dans son site. L'observation d'un second signal dû à des ions ammonium qui ne tunnellent pas confirme l'existence, et permet de caractériser, deux types de sites déjà connu par les études cristallographiques.

- Entre 80 et 230 K, la RMN est sensible aux rotations classiques des ions dans les deux sites. Une étude très précise du second moment de la raie de résonance permet de déterminer la structure du défaut lié à la non-stoechiométrie du matériau dans le plan de conduction.

- Au-dessus de 230 K, la raie de résonance se rétrécie par le mouvement de diffusion des ions. Des effets de basse dimensionnalité sont observés dans ce régime, qui nous conduisent à proposer un modèle original pour le chemin de conduction des ions dans le plan de conduction.

2.Acides antimoniques

- Grâce aux spectres en régime réseau-rigide, nous caractérisons les ions H_3O^+ et les molécules d'eau présents dans les canaux de conduction et nous proposons une formulation chimique plus relevante que la formulation empirique utilisée jusque-là. Nous montrons que du point de vue structural et chimique, les ingrédients nécessaires à un mécanisme de conduction de type Grotthuss sont réunis.

- Le rétrécissement de la raie de résonance et la relaxation spin-réseau mettent en évidence les deux mouvements élémentaires requis par ce mécanisme : saut de proton et rotation moléculaire.

Dans ce composé, c'est donc l'ensemble cohérent de nos résultats de RMN qui permet d'identifier le mécanisme de conduction

REFERENCES

0.1. Pour des travaux récents sur les superconducteurs protoniques, voir "Solid State Protonic Conductors I", édité par J. Jensen et M. Kleitz, Odense University Press, Odense (1982)

0.2. J. Jensen dans réf. 0.1, p.3

0.3. G. Velasco, J.P. Schnell, N. Nouailles et M. Croset, dans réf. 0.1, p.27

0.4. Voir : "Hydrogen in Metals I", édité par G. Alefeld et J. Völkl, Springer Verlag, Berlin (1978)

0.5. R.M. Biefeld, M.A. Butler et L.J. Azevedo, Solid State Commun. 38, 1125 (1981), ch. 5

0.6. Voir : P.G. Dickens, R.H. Jarman, R.C.T. Slade et C.J. Wright, J. Chem. Phys. 77, 575 (1982)

0.7. K.-D. Kreuer, A. Rabenau et W. Weppner, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 21, 208 (1982)

0.8. J.O'M. Bockris et A.K.N. Reddy, "Modern Electrochemistry", vol. 1, Plenum Press, New York (1970)

0.9. W.A. England, M.G. Cross, A. Hamnett, P.J. Wiseman et J.B. Goodenough, Solid State Ionics 1, 231 (1980)

0.10. R.C.T. Slade, M.G. Cross et W.A. England, Solid State Ionics 6, 225 (1982)

0.11. W.A. England et R.C.T. Slade, Solid State Commun. 33, 997 (1980)

0.12. P.E. Childs, T.K. Halstead, A.T. Howe et M.G. Shilton, Mat. Res. Bull. 13, 609 (1978)
L. Bernard, A. Fitch, A.F. Wright, B.E.F. Fender et A.T. Howe, Solid State Ionics 5, 459 (1981)

0.13. A. Abragam, "The Principles of Nuclear Magnetism", Clarendon Press, Oxford (1961), ch. 10

0.14. A. Abragam, op. cit. ch. 4

0.15. A. Abragam, op. cit. ch. 7

0.16. G.E. Pake, J. Chem. Phys. 16, 327 (1948)

0.17. E.R. Andrew et R. Bersohn, J. Chem. Phys. 18, 159 (1950)
E.R. Andrew et N.D. Finch, Proc. Phys. Soc. 70 B, 980 (1957)

0.18. K. Tomita, Phys. Rev. 89, 429 (1953)

0.19. C. Dorémieux-Morin, J. Magn. Res. 21, 419 (1976)
C. Dorémieux-Morin, J. Magn. Res. 33, 505 (1979)

0.20. M.-H. Herzog-Gance, J. Potier et A. Potier, Adv. Mol. Relax. Processes 18, 31 (1981)
M.-H. Herzog-Gance, J. Potier et A. Potier, Adv. Mol. Relax. Processes 20, 165 (1981)

0.21. Voir : M.M. Pintar dans "NMR Introductory Essays" vol. 13, édité par M.M. Pintar, Springer Verlag, Berlin (1976)

0.22. J.H. Van Vleck, Phys. Rev. 74, 1168 (1948)

0.23. Voir : R.M. Cotts, dans ref. 0.4, p.227

0.24. A. Abragam, op. cit., ch. 8

0.25. N. Bloembergen, E.M. Purcell et R.V. Pound, Phys. Rev. 73, 679 (1948)

0.26. J.L. Bjorkstam et M. Villa, Magnetic Resonance Review 6, 1 (1980)

0.27. C.A. Sholl, J. Phys. C7, 3378 (1974)

0.28. Voir par exemple :
T.C. Jones, T.K. Halstead et K.H.J. Bushow, J. Less Common Metals 73, 209 (1980) ;
H. Chang, I.J. Lowe et R.J. Karlicek, dans "Nuclear and Electron Resonance Spectroscopies Applied to Materials Science", édité par E.N. Kaufman et G.K.Shenoy, North-Holland, Amsterdam (1981), p. 331

0.29. H. Arribart, Solid State Ionics, à paraître. Un long résumé se trouve dans réf. 0.1, p. 111

0.30. Y. Boughaleb et J.F. Gouyet, à paraître

PREMIERE PARTIE

L'ALUMINE -β A L'AMMONIUM

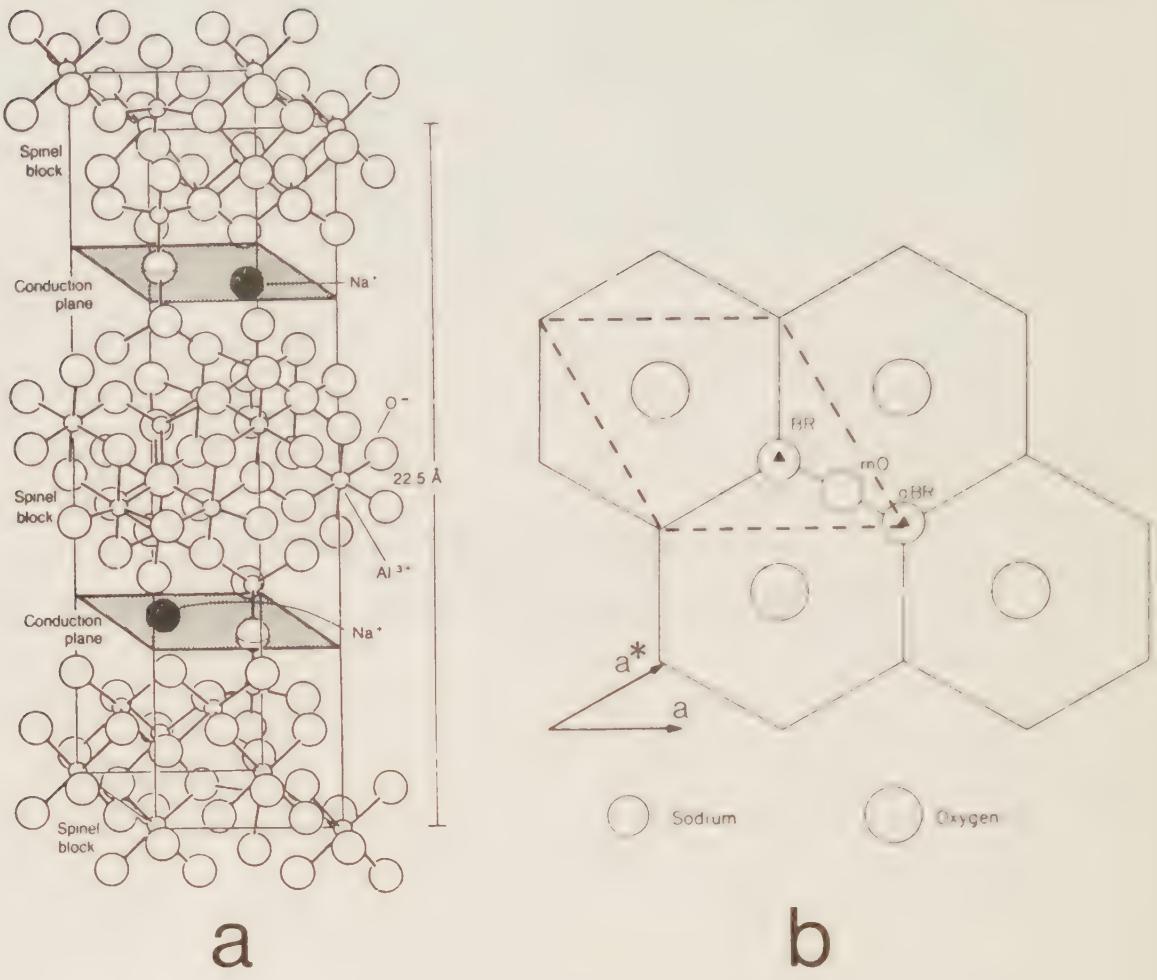

Figure I.1 Structure cristalline de l'alumine -β.
a) une maille élémentaire. Les blocs spinelle, formés d'un assemblage dense d'aluminium et d'oxygène, sont séparés par les plans de conduction, qui, dans le cas de l'alumine -β stoechiométrique au sodium représenté ici, ne contiennent qu'un ion O^{2-} et un ion sodium par plan-maille.
b) détail du plan de conduction. Chaque maille hexagonale (axes a, a*) contient un ion O^{2-}; trois types de sites sont occupables par les cations: Beevers-Ross (BR), anti-Beevers-Ross (aBR) et mid-oxygen (mO). Dans l'alumine -β stoechiométrique de composition $11Al_2O_3$. M_2O (M : cation monovalent), le cation occupe le site BR. Dans l'alumine -β non-stoechiométrique de composition $11Al_2O_3$. $(1+x)M_2O$ (x compris entre 0 et 0.6), un ion oxygène supplémentaire vient dans certaines mailles occuper un site mO et la compensation de charge se fait par une occupation multiple de mailles proche voisines par des cations en site mO ou aBR (voir par exemple les figures 2a, 2b, 2c, 3a et 3b de l'article de la section III, page 69). Les sites BR, aBR et mO sont reliés entre eux par un réseau en nid d'abeille sur lequel s'effectue la diffusion ionique.

I. INTRODUCTION

L'alumine -β est un matériau que l'on ne présente plus.[1] Nous nous contenterons ici de rappeler sa structure originale et d'introduire le problème de la relation entre cette structure et la propriété physique la plus importante du matériau : la superconduction ionique. C'est ce problème qui forme la toile de fond du présent travail, effectué sur le cas particulier du composé à l'ammonium.

La structure bidimensionnelle de l'alumine -β est représentée sur la figure I.1. Dans le plan de conduction, on trouve par plan-maille un ion oxygène O^{2-} et 5 sites de haute symétrie pour les cations (3 sites mid-oxygen mO, 1 site Beevers-Ross BR et 1 site anti-Beevers-Ross aBR). Ces différents sites sont reliés entre eux par un réseau en nid d'abeille sur lequel s'effectue la diffusion des cations. Dans le matériau stoechiométrique $11Al_2O_3 . M_2O$ (M = cation monovalent), seul le site BR est occupé. Dans le matériau non-stoechiométrique $11Al_2O_3 . (1+x)M_2O$, le plan de conduction doit s'accomoder en moyenne de x/2 oxygènes et de x cations supplémentaires par maille (dans les échantillons sur lesquels nous avons travaillé la valeur de x était voisine de 0.3).

Le premier modèle cristallographique qui ait été proposé pour rendre compte de la non-stoechiométrie est celui dû à Roth et al.[2]. Il est représenté sur la figure 2a de l'article de la section III, page 69: l'ion O^{2-} excédentaire est en site mO, la compensation de charge se faisant par une double occupation par les cations de deux mailles proche voisines sous forme de deux paires de cations en site mO. On obtient bien ainsi, par rapport au composé stoechiométrique, deux cations supplémentaires pour un O^{2-} supplémentaire. On suppose enfin que toutes les autres mailles possèdent la même occupation que dans l'alumine -β stoechiométrique : un ion O^{2-} "normal" et un cation en site BR. Le modèle de Roth se trouve contesté par des études cristallographiques récentes qui peuvent remettre en question l'existence même des ions O^{2-} supplémentaires et qui proposent une triple occupation de certaines mailles par trois cations en site mO[3,4]. C'est dans ce contexte que nous avons entrepris par une méthode indépendante la réexamination du défaut lié à la non-stoechiométrie dans l'alumine -β à l'ammonium. Nous verrons que seul le modèle de Roth est compatible avec nos résultats de RMN et nous proposerons un modèle détaillé qui en est directement dérivé.

La deuxième question importante à laquelle nous nous sommes intéressés concerne le rôle joué par le désordre dans le mécanisme de conduction. L'influence du désordre est sans conteste primordiale puisque la conductivité ionique chute de plusieurs ordres de grandeur quand on passe du composé non-stoechiométrique désordonné au composé stoechiométrique ordonné.[5] Whittingham et Huggins les premiers se sont intéressés à ce problème ; ils ont proposé l'idée[6] d'un transport ionique dû au saut de cations par paires sur le réseau nid d'abeille de la figure I.1 : cf. figure I.2. Cette idée a plus tard été supportée par les calculs de potentiels de sites de Wang et al. qui ont montré que la barrière d'énergie à franchir pour un ion sautant isolément était de l'ordre de 2 eV alors qu'elle tombait à environ

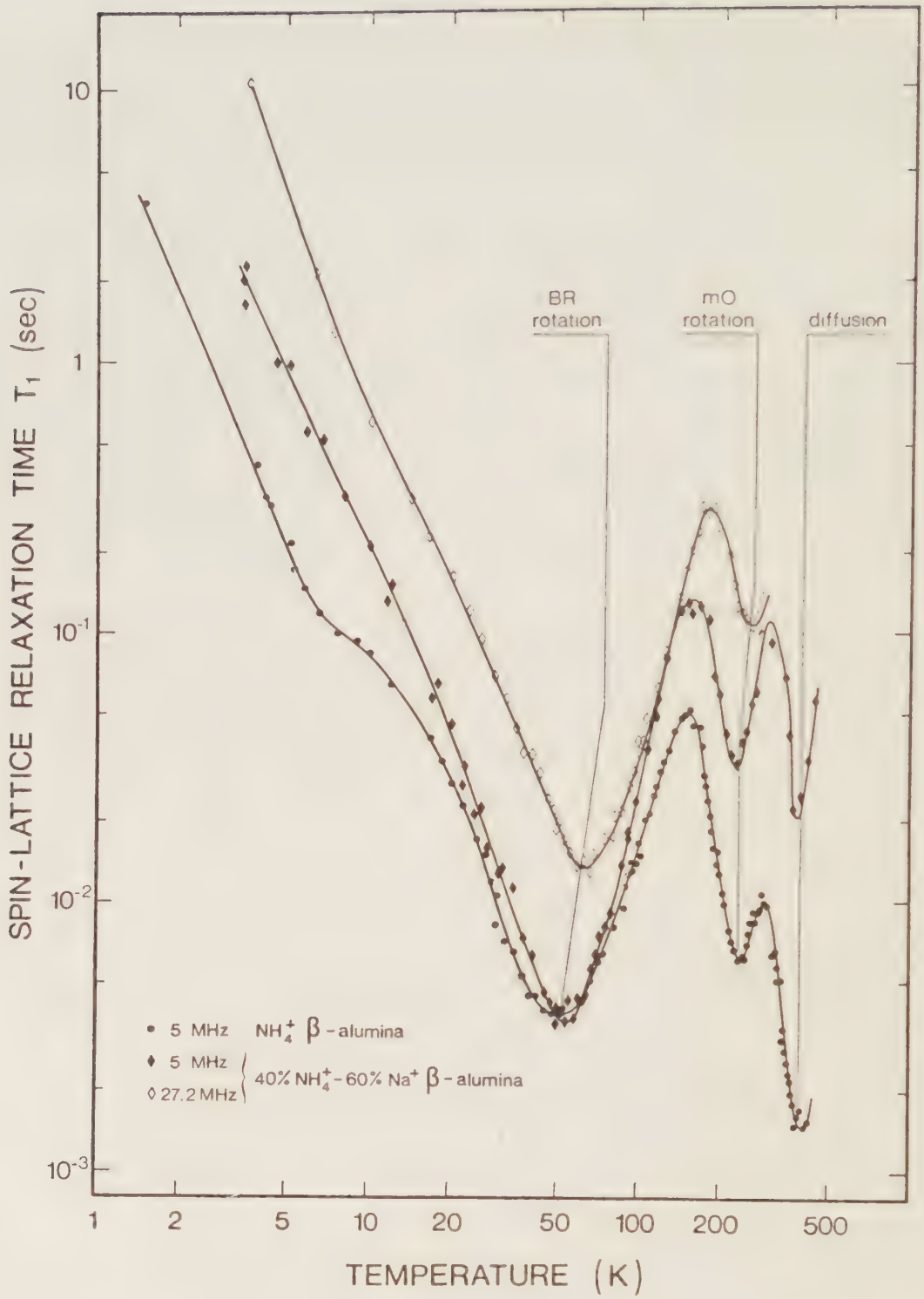

Figure I.3 Variation en fonction de la température du temps de relaxation spin-réseau T_1 mesuré à 5 MHz et à 27.2 MHz entre 1.5 et 500 K dans l'échantillon mixte ammonium-sodium et dans l'échantillon complètement échangé à l'ammonium.

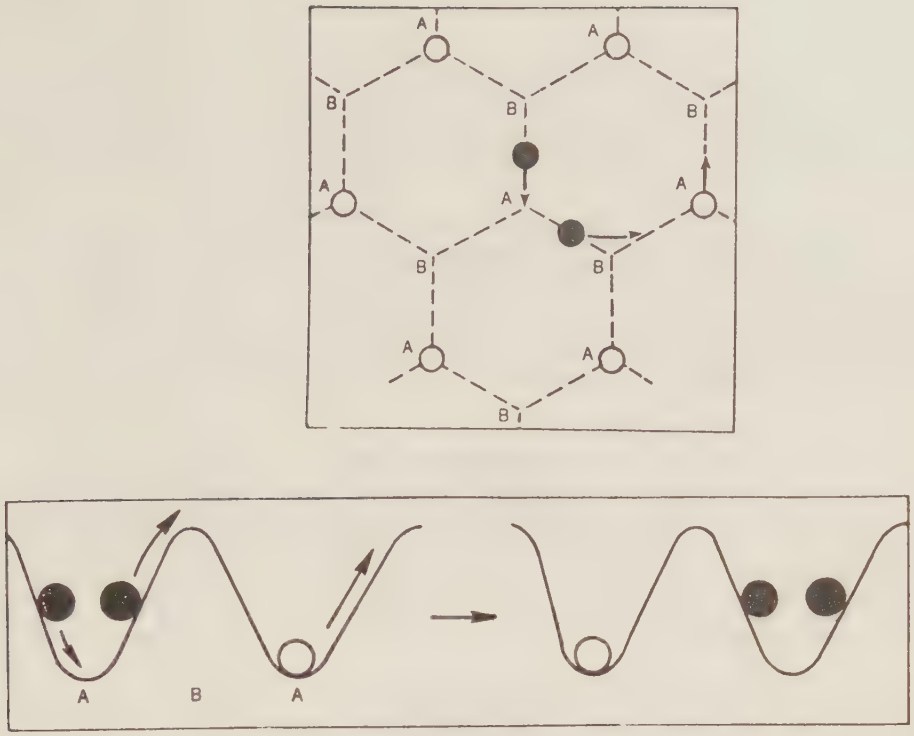

Figure I.2 Mécanisme de diffusion des cations par paires, d'après Wang et al.[7]. Si un cation se trouve en excès dans un milieu stoechiomètrique, il peut former transitoirement des paires d'ions qui sautent de façon corrélée (figure du haut). Ce mécanisme peut être énergétiquement plus favorable que le saut d'un seul ion: Wang et al.[7] ont calculés que l'énergie d'activation pour un saut par paire (figure du bas) pouvait être très inférieure à la valeur de la barrière de potentiel. Dans le modèle de Wolf[8], le milieu stoechiométrique en question est constitué de l'ensemble des parties du plan de conduction extérieures aux défauts liés à la non-stoechiométrie qui entourent les oxygènes supplémentaires

0.5 eV pour le saut corrélé de deux ions [7]. Plus récemment, Wolf[8] a proposé un modèle microscopique détaillé basé sur l'idée que, à basse température les cations sont trappés au voisinage de l'ion O^{2-} supplémentaire, et qu'ils sont progressivement libérés quand la température augmente, donnant lieu à une conduction par paires dans le milieu stoechiométrique s'étendant entre les défauts centrés autour des différents ions O^{2-} supplémentaires du plan de conduction. Le modèle de conduction que nous serons amenés à proposer sera dans ses grandes lignes compatible avec celui de Wolf.

L'alumine -β à l'ammonium possède une conductivité ionique moyenne, de l'ordre de 1.10^{-6} $\Omega^{-1}cm^{-1}$ à température ordinaire. La valeur de son énergie d'activation est comprise entre 0.47 et 0.51 eV[5,9,10]. La diffraction des rayons X a montré que les ions NH_4^+ occupent deux types de site : les sites BR et des sites, qui ne sont pas de haute symétrie, situés entre mO et aBR[5]. Nous avons étudié le comportement du spectre de résonance magnétique des protons et celui de

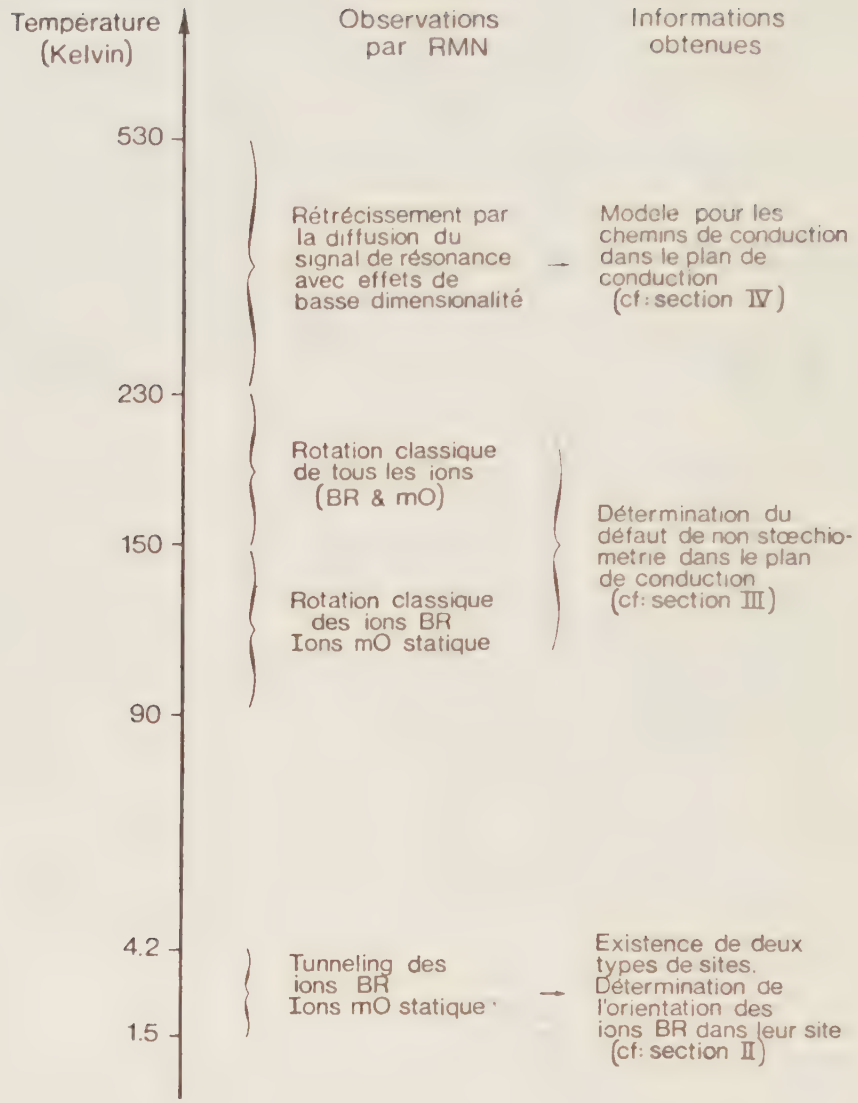
Température (Kelvin)
Observations par RMN
Informations obtenues
530
230
150
90
4.2
1.5
Rétrécissement par la diffusion du signal de résonance avec effets de basse dimensionalité
Modele pour les chemins de conduction dans le plan de conduction (cf: section IV)
Rotation classique de tous les ions (BR & mO)
Rotation classique des ions BR Ions mO statique
Détermination du défaut de non stœchiométrie dans le plan de conduction (cf: section III)
Tunneling des ions BR Ions mO statique
Existence de deux types de sites. Détermination de l'orientation des ions BR dans leur site (cf: section II)

Figure I.4

leur relaxation nucléaire sur toute la gamme de température 1.5 - 530 K. Nous avons travaillé sur des monocristaux d'environ 0.2 cm^3 préparés par échange chimique dans du nitrate d'ammonium fondu, à partir d'échantillons d'alumine -β au sodium de composition $11Al_2O_3 . 1.3\ Na_2O$. Les deux échantillons que nous avons étudiés possédaient des taux d'échange différents, 98% NH_4^+ - 2% Na^+ et 40% NH_4^+ - 60% Na^+, mesurés par activation des neutrons sur le sodium. Les sites BR étant occupés préférentiellement par l'ammonium, l'échantillon partiellement échangé nous a permis d'étudier séparément les mouvements de rotation des ions dans ces sites.

Au cours de ce travail nous avons bien entendu étudié les effets directs de la diffusion des ions ammonium sur la résonance magnétique des protons, mais il nous a également fallu élucider les effets dûs à la rotation des ions dans chacun des deux sites. Ceci est clairement illustré par la figure I.3 qui présente un condensé de nos mesures de T_1 dans les deux échantillons : on y distingue trois pics indépendants de relaxation que nous attribuerons, dans le sens des températures croissantes, à la rotation - quantique et classique - des ions en site BR, à la rotation des ions en site mO et à la diffusion. La figure I.4 fournit un résumé de l'ensemble de notre étude en onde continue, en même temps qu'elle présente le plan de ce travail. Ce sont principalement ces expériences en onde continue que nous exploiterons dans la suite, les mesures de relaxation nucléaire intervenant pour une vérification semi-quantitative des résultats obtenus. On en tirera également une estimation des énergies d'activation de rotation, mais une étude complète de la relaxation spin-réseau aurait nécessité des mesures de temps de relaxation dans le référentiel tournant ($T_{1\rho}$), que nous n'avons pas effectuées.

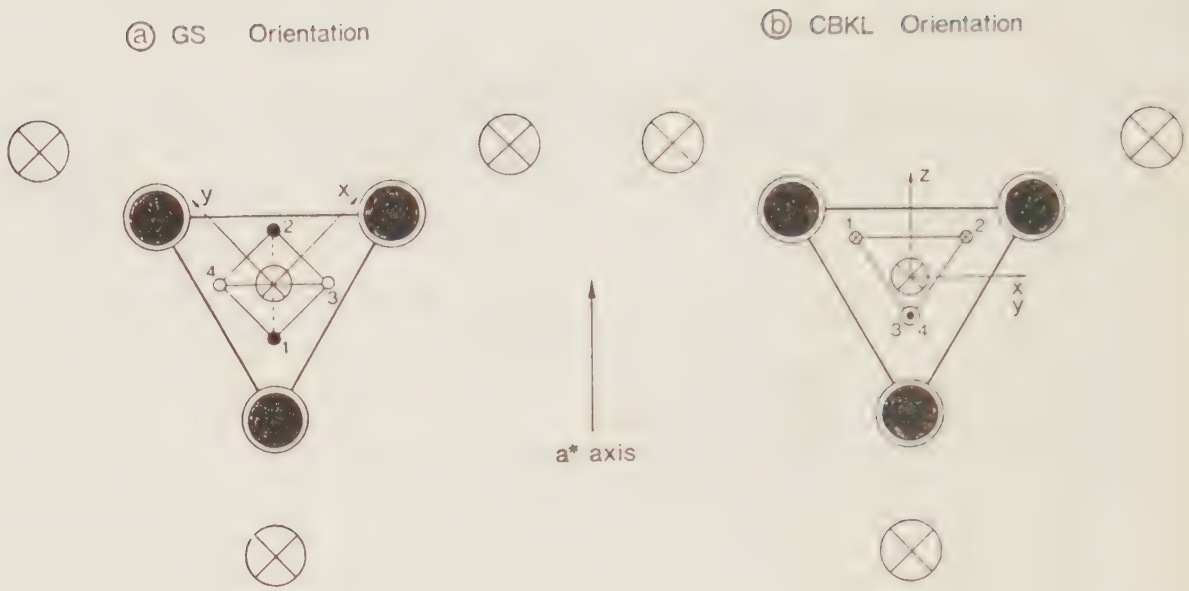

Figure I.5 Les deux orientations possibles de l'ion ammonium dans un site BR (projection sur le plan de conduction). Les atomes d'oxygène, d'azote et d'hydrogène sont représentés respectivement par des cercles de grande, de moyenne et de petite taille. Les atomes situés dans le plan de conduction sont marqués d'une croix, ceux situés au-dessus du plan de conduction sont en grisé, ceux situés au-dessous du plan de conduction sont en blanc. La direction de l'axe a^* du plan de conduction est indiquée. La numérotation 1,2,3,4 des sommets du tétraèdre et x,y,z de ses axes de symétrie d'ordre 2 est conforme à celle des figures I.5 et I.7.

a) orientation proposée par Gourier et Sapoval[13] (orientation GS): 2 protons de l'ion ammonium au-dessus et 2 protons au-dessous du plan de conduction.

b) orientation proposée par Colomban et al.[5] (orientation CBKL): 2 protons dans le plan et 2 protons de part et d'autre du plan. Les deux protons dans le plan de conduction sont susceptibles de former des liaisons hydrogène entre l'azote et les deux ions oxygène les plus proches dans le plan.

II.LE TUNNELING ROTATIONNEL DES IONS AMMONIUM EN SITE BR

Un très grand nombre de sels d'ammonium ont été étudiés par RMN à basse température, la majorité d'entre eux montrant des effets de tunneling quantique[11]. Très rares sont cependant les cas où une interprétation quantitative complétement satisfaisante des spectres de résonance a pu être proposée. Deux raisons principales peuvent être invoquées pour celà :

i) Peu de matériaux ont pu être étudiés sous forme monocristalline. Or dans un échantillon polycristallin, la distribution des orientations des différents microcristaux provoque un ramollissement important des structures fines du spectre de résonance qui seules permettent d'identifier avec précision les différentes transitions couplées au champ radiofréquence. Bien que dans une moindre mesure, cet effet de moyenne se fait également sentir dans la plupart des échantillons monocristallins du fait de l'existence de plusieurs sites non équivalents, soit du point de vue structural, soit du point de vue de l'orientation de l'ion par rapport au champ magnétique extérieur. Grâce à sa structure bidimensionnelle, l'alumine -β à l'ammonium propose de ce point de vue une situation favorable, où tous les ions sont équivalents, au moins pour certaines orientations de l'échantillon.

ii) C'est seulement en 1979, grâce au travail de Lalowicz et al., que l'on a pu envisager dans toute sa complexité le problème posé par la symétrie du site occupé par l'ion[12]: suivant le nombre et la nature des éléments de symétrie communs à l'ion et à son site, une très grande diversité de formes de spectre de résonance peut être obtenue.

Le cas de l'ion ammonium dans le site BR de l'alumine -β que nous présentons ici constitue finalement un cas rare d'interprétation non ambigüe du spectre de résonance en présence de tunneling quantique.

La première étude de résonance magnétique des protons à basse température dans l'alumine -β à l'ammonium est due à Gourier et Sapoval[13]. Le spectre qu'ils ont obtenu dans un échantillon échangé à 100 % est fait de la superposition d'une raie large et d'une raie étroite. La raie large est attribuée à des ions ammonium statiques en site mO, donnant un spectre analogue à celui de la figure 0.3c, et la raie étroite à des ions en site BR soumis à un effet tunnel rotationnel. Des arguments qualitatifs sur la dépendance angulaire du spectre ont conduit Gourier et Sapoval à proposer une orientation spécifique pour l'ion ammonium dans le site BR (orientation GS ; cf. fig. I.5a). Simultanément, Colomban, Boilot, Kahn et Lucazeau proposaient une orientation différente (orientation CBKL ; cf. fig. I.5b) reposant sur l'hypothèse compatible avec des résultats d'absorption IR, de la formation de liaisons hydrogène entre l'azote de l'ion ammonium et deux oxygènes voisins appartenant au plan de conduction[5]. Nous avons repris l'étude par RMN dans le but de

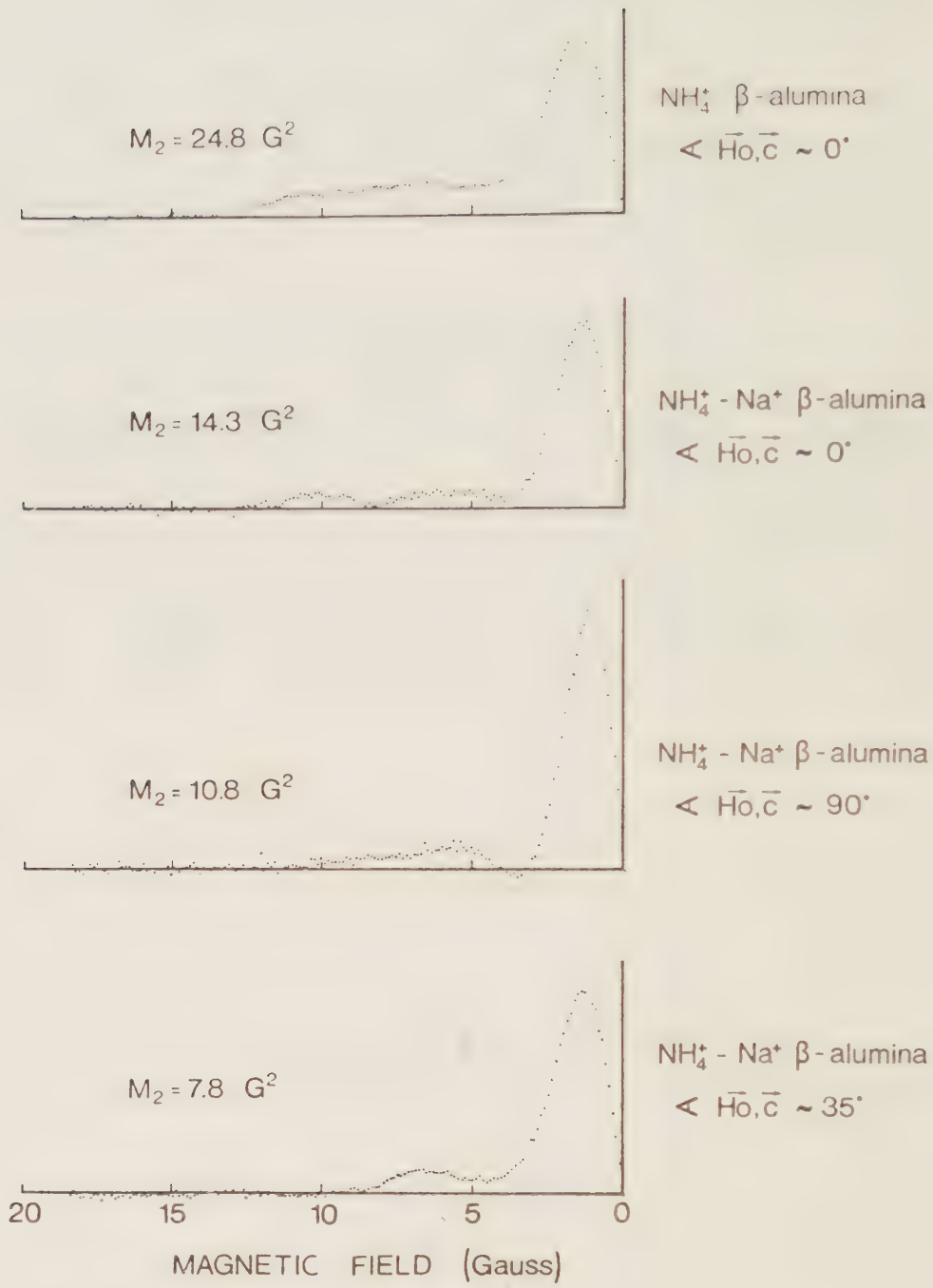

Figure I.6 Spectres expérimentaux de dérivée d'absorption enregistrés à 4.2 K dans des monocristaux d'alumine -β à l'ammonium et d'alumine -β mixte sodium-ammonium pour plusieurs orientations du cristal par rapport au champ magnétique extérieur (voir figure I.10). Seule une moitié du spectre est représentée. La valeur expérimentale du second moment est indiquée pour chaque spectre.

vérifier que ce sont bien les ions en site BR qui tunnellent et de trancher entre les deux orientations proposées. Ceci a pu être mené à bien grâce à l'utilisation d'un échantillon incomplètement échangé (40% NH_4^+ - 60% Na^+). Nous examinerons également dans cette section le comportement du T_1 dans la gamme de température 10 - 150 K où la rotation des ions BR fournit le mécanisme prépondérant de relaxation nucléaire ; nous discuterons en particulier l'influence du tunneling.

1. Spectres expérimentaux

La figure I.6 présente les spectres expérimentaux que nous avons obtenus à la température de l'hélium liquide dans deux échantillons monocristallins correspondant à des taux d'échange d'environ 100% (98%) et 40% . Pour le premier échantillon, le spectre est identique à celui obtenu par Gourier et Sapoval[13] : on distingue la raie large et la raie étroite attribuées par ces auteurs respectivement aux ions en site mO et aux ions en site BR. Pour vérifier ces attributions, nous avons eu recours à un échantillon partiellement échangé. Il a été en effet montré par Boilot et al. que dans une alumine -β mixte l'ion le plus gros occupe préférentiellement le site BR[14]. Dans notre échantillon mixte l'ion le plus gros est l'ion NH_4^+ et le faible taux d'échange peut laisser supposer qu'il n'occupe que des sites BR. Les spectres expérimentaux montrent que dans cet échantillon seule la composante étroite subsiste, ce qui confirme bien son attribution aux ions BR. En plus de la raie centrale le spectre est constitué de raies satellites étroites dont la position varie quand on change l'orientation de l'échantillon par rapport au champ magnétique extérieur. La position de ces satellites et leur dépendance angulaire vont nous permettre de déterminer l'orientation de l'ion BR dans son site.

2. Théorie[12]

Pour mieux comprendre le calcul du spectre de résonance magnétique d'un ion ammonium qui tunnelle, posons nous d'abord le problème plus simple d'un ion qui ne tunnelle pas. Dans ce dernier cas les 4 protons sont discernables et les bons états de spin pour décrire le système sont les $2^4 \times 3 = 48$ états $|m_1\ m_2\ m_3\ m_4\ m_N\rangle$ où m_i (resp. m_N) désigne la composante suivant la direction du champ magnétique extérieur du moment magnétique de spin porté par le proton i (resp. par le noyau ^{14}N) ($m_i = \pm 1/2$, $m_N = +1$, 0 ou -1). Il faut donc commencer par calculer dans cette base les éléments de matrice des parties séculaires des interactions dipolaires intramoléculaires proton-proton et proton-azote :

$$H'_{HH} = \frac{1}{2}\Gamma_H \sum_{j=1}^{4} \sum_{i<j} (1 - 3\cos^2\theta_{ij})(3I_z^i I_z^j - \vec{I}^i.\vec{I}^j) \quad (1)$$

$$H'_{HN} = \Gamma_N \sum_{i=1}^{4} (1 - 3\cos^2\theta_{iN})\ I_z^i I_z^N \quad (2)$$

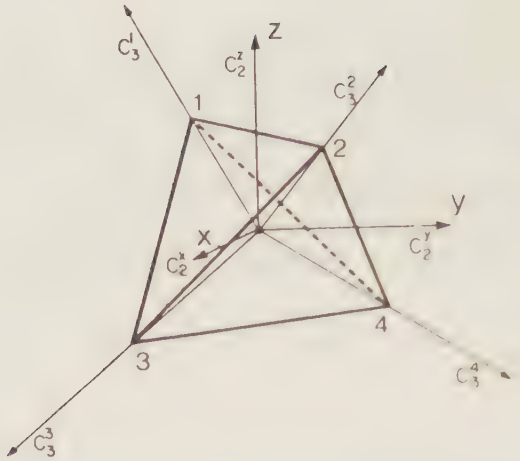

Figure I.7 Les axes de symétrie du tétraèdre: quatre axes d'ordre trois C_3^i autour des sommets i et trois axes d'ordre deux C_2^α autour des directions α passant par les milieux d'arëtes opposées.

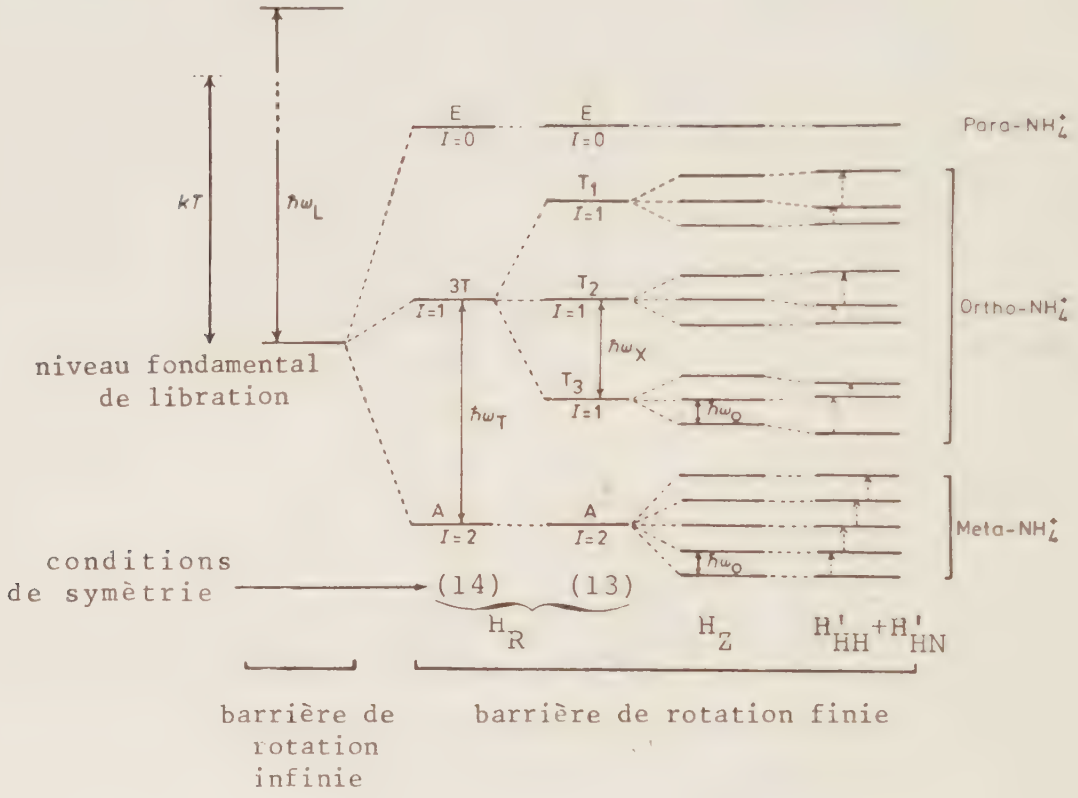

Figure I.8 Levées de dégénérescence du niveau fondamental de libration de l'ion ammonium sous les actions successives de l'hamiltonien de tunneling H_R, de l'hamiltonien Zeeman H_Z et de l'hamiltonien dipolaire intramoléculaire $H'_{HH}+H'_{HN}$. Suivant la symétrie du site, les états T_1, T_2 et T_3 sont (conditions de symétrie (14)) ou ne sont pas (conditions de symétrie (13)) dégénérés. L'action des hamiltoniens Zeeman et dipolaires est représentée ici pour la situation définie par les conditions (13).

avec

$$\Gamma_H = \frac{\gamma_H^2 \hbar^2}{r_{HH}^3} \qquad (3)$$

et

$$\Gamma_N = \frac{\gamma_H \gamma_N \hbar^2}{r_{HN}^3} \quad , \qquad (4)$$

Les notations utilisées sont celles des expressions (1-3) de l'Introduction pages 27 et 28, r_{HH} et r_{HN} représentant les distances intraioniques proton-proton et proton-azote (les valeurs usuelles sont r_{HH} = 1.68 Å et r_{HN} = 1.03 Å ce qui donne Γ_H/h = 25 kHz et Γ_N/h = 8 kHz, les valeurs correspondantes en unité de champ magnétique étant 5.9 G et 1.9 G).

Il reste à diagonaliser l'hamiltonien total

$$H = H_Z + H'_{HH} + H'_{HN} \qquad (5)$$

où H_Z est l'hamiltonien Zeeman des protons :

$$H_Z = -\gamma_H H_0 \Sigma_i I_z^i \qquad (6)$$

On observe en RMN les transitions d'énergie $E_\varphi - E_{\varphi'}$ entre les états propres φ et φ' de H tels que l'élément de matrice $\langle\varphi'|\Sigma_i I_x^i|\varphi\rangle$ est non nul, l'amptitude de la transition étant donnée par le carré de cet élément de matrice. Le spectre de l'ion ammonium isolé consiste ainsi en un grand nombre de raies discrètes étalées sur ±12 Gauss autour du champ central de résonance H_0. Le spectre de l'ion dans le solide, comme celui de la figure 0.2c, s'en déduit par l'élargissement de chacune de ces raies discrètes par les interactions dipolaires intermoléculaires dues à tous les autres spin du cristal (voir § II.1.b de l'Introduction).

Pour introduire l'effet du tunneling rotationnel sur le spectre de résonance, commençons par considérer la fonction d'onde d'espace de l'ion. Elle peut s'écrire sous la forme du produit des fonctions d'onde à une particule $\phi_i(\beta)$ décrivant la distribution de probabilité autour du site i du noyau situé au sommet β du tétraèdre :

$$\phi_S(E) = \phi_1(a)\phi_2(b)\phi_3(c)\phi_4(d) \qquad (7)$$

La fonction $\phi_S(E)$ ci-dessus appartient à une famille de 12 fonctions qui se déduisent les unes des autres par les transformations du groupe de symétrie du tétraèdre. Ce sont l'identité E, les rotations C_2^α d'un angle π autour des axes α (au nombre de 3) passant par les milieux des arêtes opposées et les rotations C_3^i d'un angle 2π/3 autour des sommets i (au nombre de 4) : voir fig. I.7. Si les barrières d'énergie pour ces

A^2 =	1										$\lvert\alpha_1\alpha_2\alpha_3\alpha_4\rangle$	m = 2
A^1 =		1	1	1	1						$\lvert\beta_1\alpha_2\alpha_3\alpha_4\rangle$	m = 1
T_1^1 =		1	1	−1	−1						$\lvert\alpha_1\beta_2\alpha_3\alpha_4\rangle$	
T_2^1 =		0	0	1	−1						$\lvert\alpha_1\alpha_2\beta_3\alpha_4\rangle$	
T_3^1 =		1	−1	0	0						$\lvert\alpha_1\alpha_2\alpha_3\beta_4\rangle$	
A^0 =					1	1	1	1	1	1	$\lvert\beta_1\beta_2\alpha_3\alpha_4\rangle$	m = 0
E_a =					2	−1	−1	−1	−1	2	$\lvert\alpha_1\beta_2\beta_3\alpha_4\rangle$	
E_b =					0	1	−1	−1	1	0	$\lvert\beta_1\alpha_2\beta_3\alpha_4\rangle$	
T_1^0 =					1	0	0	0	0	−1	$\lvert\alpha_1\beta_2\alpha_3\beta_4\rangle$	
T_2^0 =					0	1	1	−1	−1	0	$\lvert\beta_1\alpha_2\alpha_3\beta_4\rangle$	
T_3^0 =					0	1	−1	1	−1	0	$\lvert\alpha_1\alpha_2\beta_3\beta_4\rangle$	

Table I.1

$$\langle A|H_R|A\rangle = C_0+\pi(z)+\pi(x)+\pi(y)+2\{\Delta(1)+\Delta(2)+\Delta(3)+\Delta(4)\}$$

$$\langle E|H_R|E\rangle = C_0+\pi(z)+\pi(x)+\pi(y)-\{\Delta(1)+\Delta(2)+\Delta(3)+\Delta(4)\}$$

$$\langle T_1|H_R|T_1\rangle = C_0+\pi(z)-\pi(x)-\pi(y)$$

$$\langle T_1|H_R|T_2\rangle = \sqrt{2}\{\Delta(3)-\Delta(4)\}$$

$$\langle T_1|H_R|T_3\rangle = \sqrt{2}\{\Delta(1)-\Delta(2)\}$$

$$\langle T_2|H_R|T_2\rangle = C_0-\pi(z)-\Delta(1)-\Delta(2)+\Delta(3)+\Delta(4)$$

$$\langle T_2|H_R|T_3\rangle = 4\{\pi(x)-\pi(y)\}$$

$$\langle T_3|H_R|T_3\rangle = C_0-\pi(z)+\Delta(1)+\Delta(2)-\Delta(3)-\Delta(4)$$

Table I.2

rotations sont très grandes, il n'y a pas de recouvrement entre les 12 fonctions d'onde et elles sont toutes fonctions propres dégénérées de l'hamiltonien de tunneling H_R ; c'est le cas où il n'y a pas de tunneling. Si par contre les barrières d'énergie ne sont pas très grandes, le recouvrement des 12 fonctions d'onde n'est pas négligeable et nous notons les éléments de matrice de H_R de la façon suivante :

$$\langle \phi_s(E) | H_R | \phi_s(E) \rangle = C_0 \qquad (8a)$$

$$\langle \phi_s(E) | H_R | \phi_s(C_2^\alpha) \rangle = \pi(\alpha), \quad \alpha = 1,2,3 \qquad (8b)$$

$$\langle \phi_s(E) | H_R | \phi_s(C_3^i) \rangle = \Delta(i), \quad i = 1,2,3,4 \qquad (8c)$$

Les fonctions propres ne sont plus les fonctions ϕ_s elles-mêmes mais des combinaisons linéaires de ϕ_s. Dans chaque état propre, le proton n'est plus localisé sur un site donné mais est délocalisé sur deux sites ou plus. Les protons deviennent donc indiscernables. Etant des fermions, leur fonction d'onde totale, produit de leurs fonctions d'onde d'espace et de spin, doit être invariante pour les transformations du groupe de symétrie du tétrahèdre. Les bons états de spin sont alors les 16 états ci-dessous (nous oublions dans un premier temps le spin porté par l'azote) :

$$|m_1\ m_2\ m_3\ m_4\rangle_T = \frac{1}{2\sqrt{3}} \sum_P \left| \begin{matrix} m_1 & m_2 & m_3 & m_4 \\ a & b & c & d \end{matrix} \right\rangle \qquad (9)$$

où la somme Σ_P courre sur les 12 permutations des sites a,b,c,d appartenant au groupe de symétrie du tétraèdre et où le ket de droite représente l'état dans lequel le spin sur le site a possède la composante longitudinale m_1, celui sur le site b la composante m_2, etc... Par exemple, en utilisant la notation + = 1/2, − = −1/2, on a :

$$\begin{aligned} |+\ +\ +\ -\rangle_T = \frac{1}{2\sqrt{3}} & \left| \begin{matrix} + & + & + & - \\ a & b & c & d \end{matrix} \right\rangle + \left| \begin{matrix} + & + & + & - \\ b & a & d & c \end{matrix} \right\rangle + \left| \begin{matrix} + & + & + & - \\ d & c & b & a \end{matrix} \right\rangle \\ & + \left| \begin{matrix} + & + & + & - \\ c & d & a & b \end{matrix} \right\rangle + \left| \begin{matrix} + & + & + & - \\ a & c & d & b \end{matrix} \right\rangle + \left| \begin{matrix} + & + & + & - \\ a & d & b & c \end{matrix} \right\rangle \\ & + \left| \begin{matrix} + & + & + & - \\ c & b & d & a \end{matrix} \right\rangle + \left| \begin{matrix} + & + & + & - \\ b & d & a & c \end{matrix} \right\rangle + \left| \begin{matrix} + & + & + & - \\ b & d & c & a \end{matrix} \right\rangle \\ & + \left| \begin{matrix} + & + & + & - \\ d & a & c & b \end{matrix} \right\rangle + \left| \begin{matrix} + & + & + & - \\ b & c & a & d \end{matrix} \right\rangle + \left| \begin{matrix} + & + & + & - \\ c & a & b & d \end{matrix} \right\rangle \end{aligned} \qquad (10)$$

D'après les expressions (8), il est clair que les 16 états $|m_1\ m_2\ m_3\ m_4\rangle_T$ sont couplés par l'hamiltonien H_R ; les éléments de matrice de H_R dans cette base ont été calculés par Lalowicz et al.[12] Notre problème est donc finalement de calculer les éléments propres de l'hamiltonien total de spin :

$$H = H_R + H_Z + H'_{HH} + H'_{HN} \qquad (11)$$

Fixons tout de suite les ordres de grandeur de ces différents hamiltoniens. L'ordre de grandeur de H_R est donné par la fréquence de tunneling de l'ion (nous verrons ci-dessous comment elle est définie).

$$\langle | H'_{HH} | \rangle =$$

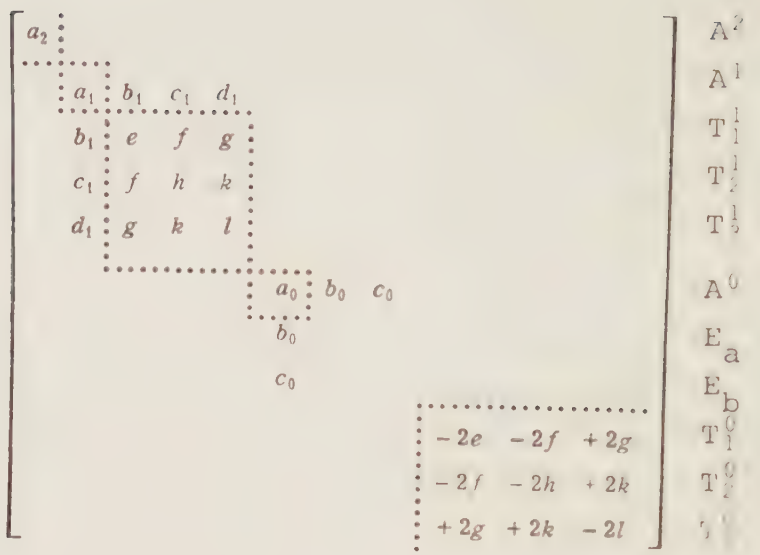

Table I.3

$$\begin{bmatrix} -2a_2 \\ 4a_1 \\ (4/3)b_1 \\ (4\sqrt{2}/3)c_1 \\ (4\sqrt{2}/3)d \\ 2e \\ (4\sqrt{2})f \\ (4\sqrt{2})g \\ 2h \\ 4k \\ 2l \\ 2a_0 \\ (\frac{2}{3}\sqrt{2})b_0 \\ (4/\sqrt{6})c_0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 1 & -1 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 1 & 1 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & -1 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 1 & 1 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 1 & -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 1 & -1 & 1 & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} A_{12} \\ A_{23} \\ A_{13} \\ A_{11} \\ A_{21} \\ A_{31} \end{bmatrix}$$

Table I.4

Gourier et Sapoval ont montré[13] qu'elle était dans l'alumine $-\beta$ grande devant 10^7 Hz et petite devant 10^{11} Hz. L'énergie Zeeman est donnée par la fréquence de travail, soit 16 MHz pour nos expériences. Les interactions dipolaires proton-proton et proton-azote sont respectivement de l'ordre de Γ_H/h et Γ_N/h, soit 25 kHz et 8 kHz. Nous pouvons donc écrire les relations suivantes :

$$H_R \gg H_Z \gg H'_{HH} > H'_{HN} \qquad (12)$$

Considérons dans cet ordre les actions de ces différents hamiltoniens.

1) Une base bien adaptée à la manipulation de H_R est la base proposée par Bersohn et Gutowsky[15]. Elle s'obtient par combinaison linéaire d'états $|m_1\ m_2\ m_3\ m_4\rangle_T$ de même valeur de spin longitudinal total $m = \Sigma_i\ m_i$: voir Table I.1. Les éléments de matrice de H_R dans cette base sont donnés par la table I.2. L'intérêt de la représentation Bersohn-Gutowsky (BG) est triple : i) A chacune des familles de fonctions A, T et E correspond une valeur constante du spin total $\vec{T} = \Sigma_i\ \vec{T}_i$ égale respectivement à 2, 1 et 0. ii) A l'intérieur de chaque ensemble de fonction A, T_i (i = 1,2,3) et E_α (α = a,b) les états indicés par m restent dégénérés sous l'action de H_R. iii) Les états A et E sont des états propres de H_R. Dans le cas général, ceci n'est pas vrai des états T entre lesquels H_R possède des éléments non-diagonaux. C'est à ce stade qu'intervient la symétrie du site occupé par l'ion : elle détermine les valeurs relatives des intégrales π et Δ définies par les relations (8) et permet de prévoir des simplifications pour les éléments des matrice de H_R. Prenons l'exemple d'un site ayant deux plans-miroir comme éléments de symétrie en commun avec l'ion NH_4^+ (c'est le cas sur la figure I.5b par exemple). Il est facile de voir qu'alors les intégrales Δ sont égales par paires :

$$\Delta(1) = \Delta(2) \neq \Delta(3) = \Delta(4) \qquad (13a)$$

et que deux des intégrales π sont égales :

$$\pi(x) = \pi(y) \neq \pi(z) \qquad (13b)$$

Dans ce cas les éléments non diagonaux du tableau I.2 s'annulent et les états T_1, T_2 et T_3 sont séparément états propres de H_R.

Comme deuxième exemple, prenons un site de même symétrie que l'ion. Alors, les conditions (13) deviennent :

$$\Delta(1) = \Delta(2) = \Delta(3) = \Delta(4) \qquad (14a)$$

$$\pi(x) = \pi(y) = \pi(z), \qquad (14b)$$

et les états T_1, T_2 et T_3 forment un ensemble dégénéré d'états propres de H_R.

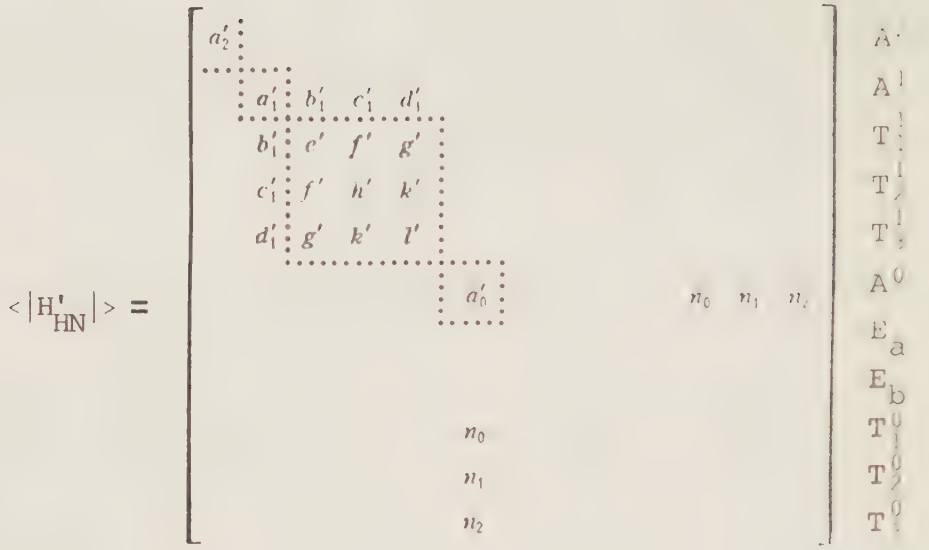

Table I.5

$$
\begin{bmatrix}
2\,a_2' \\ 4\,a_1' \\ 4\,e' \\ 2\,h' \\ 2\,l' \\ a_0' \\ 4\,b_1' \\ 2\sqrt{2}\,c_1' \\ 2\sqrt{2}\,d_1' \\ 2\sqrt{2}\,f' \\ 2\sqrt{2}\,g' \\ k' \\ 2\sqrt{3}\,n_0 \\ \sqrt{6}\,n_1 \\ \sqrt{6}\,n_2
\end{bmatrix}
=
\begin{bmatrix}
1 & 1 & 1 & 1 \\
1 & 1 & 1 & 1 \\
1 & 1 & 1 & 1 \\
1 & 1 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 1 & 1 \\
0 & 0 & 0 & 0 \\
-1 & -1 & 1 & 1 \\
0 & 0 & -1 & 1 \\
-1 & 1 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 1 & -1 \\
-1 & 1 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 \\
-1 & -1 & 1 & 1 \\
0 & 0 & -1 & 1 \\
1 & -1 & 0 & 0
\end{bmatrix}
\times
\begin{bmatrix}
A_{1N} \\ A_{2N} \\ A_{3N} \\ A_{4N}
\end{bmatrix}
$$

Table I.6

Le comportement des états A, T et E sous l'action de H_R pour chacun de ces deux exemples est résumé sur la figure I.8, les énergies $\hbar\omega_T$, $\hbar\omega'_T$ et $\hbar\omega_\chi$ définissant les énergies de tunneling de l'ion. Les autres cas courants de symétrie de site ont été traités par Lalowicz et al.(12)

2) L'action de l'hamiltonien Zeeman H_Z est triviale : par construction les états A, T et E sont des états propres de H_Z et leur dégénérescence en m est levée par le champ extérieur H_0. Ceci est illustré sur la figure I.8 pour le cas particulier de symétrie défini par les conditions (13).

3) Il reste à considérer l'action des hamiltoniens dipolaires H'_{HH} et H'_{HN}. Les éléments de matrice de H'_{HH} dans la base BG sont donnés par la table I.3. Ce sont tous des combinaisons linéaires des six interactions

$$A_{ij} = \frac{\gamma_H^2\hbar^2}{2r_{HH}^3}\,(1 - 3\cos^2\theta_{ij}) \qquad (15)$$

entre protons i et j : cf. Table I.4. Pour H'_{HN} trois situations équiprobables doivent être considérées qui correspondent aux trois valeurs possibles pour le spin de l'azote. Pour $m_N = 1$, les éléments de matrice dans la base BG sont donnés par la Table I.5. Ce sont des combinaisons linéaires, données par la Table I.6, des quatre interactions :

$$A_{iN} = \frac{\gamma_H\gamma_N\hbar^2}{r_{HN}^3}\,(1 - 3\cos^2\theta_{iN}) \qquad (16)$$

entre le proton i et l'azote. Pour $m_N = -1$, les éléments de matrice sont les opposés des précédents ; pour $m_N = 0$, ils sont tous nuls.

En l'absence de tunneling, les états A, T et E sont dégénérés et nous avons à diagonaliser la matrice de $H'_{HH} + H'_{HN}$ toute entière ; ce n'est rien d'autre que calculer les transitions d'un ion ammonium statique dans la base BG, plutôt que dans la base des états $|m_1\ m_2\ m_3\ m_4\rangle$ comme nous l'avions présenté au début de ce paragraphe. En présence de tunneling, nous avons vu que H_R peut lever la dégénérescence des états de symétrie différente A, T_i, E_α. Seules les transitions de spin entre états de même symétrie peuvent être observées, si bien que seules les parties semi-diagonales de la matrice représentant $H'_{HH} + H'_{HN}$ doivent être diagonalisées. Pour l'exemple de symétrie de site définie par les conditions (14), les parties semi-diagonales sont représentées par des pointillés dans les Tables I.3 et I.5. Pour l'exemple défini par les conditions (13), les parties semi-diagonales se résument aux éléments diagonaux puisque la dégénérescence est complètement levée entre les familles d'états A, T_i

et E_α.

On comprend ainsi que le spectre de résonance d'un ion qui tunnelle peut être très différent de celui d'un ion qui ne tunnelle pas et que pour différentes symétries de site il peut exister pour un ion qui tunnelle une grande variété de forme de spectre de résonance (cf. référence 12). Nous allons maintenant appliquer la théorie ci-dessus au cas de l'ion ammonium dans le site BR de l'alumine -β.

3. Calcul du spectre des ions BR dans l'alumine -β

Le calcul du spectre de résonance nucléaire nécessite pour commencer, un choix de relations de symétrie entre les intégrales Δ et π définies par les relations (8). Les calculs que nous présentons ici sont effectués à partir des relations (13) pour les raisons suivantes :

i) Lalowicz et al. ont calculé le second moment intramoléculaire des spectres de résonance de poudre pour un grand nombre de symétries de site différentes.[12] Pour comparer leurs résultats avec nos mesures de second moment indiqués sur la figure I.6, il faut prendre en compte le fait que le second moment experimental inclut une contribution intermoléculaire d'environ 2 G^2 et le fait que pour un solide bidimensionnel l'orientation $\alpha = 0°$ intervient très peu dans la moyenne sur toutes les orientations aléatoires des microcristaux formant un échantillon en poudre. Dans ces conditions, nos valeurs expérimentales ne sont compatibles qu'avec le résultat calculé par Lalowicz et al. dans le cas défini par les conditions (13): $M_2 = 6.1\ G^2$.

ii) Il est possible par un simple examen des figures I.5 de prévoir les relations entre les intégrales Δ et π. Pour l'orientation CBKL, les éléments de symétrie communs à l'ion et à son site sont deux plans-miroir orthogonaux et les conditions (13) en découlent directement. Pour l'orientation GS, il existe seulement un plan miroir comme élément commun de symétrie et nous obtenons les relations suivantes :

$$\Delta(1) = \Delta(2) \neq \Delta(3) \neq \Delta(4) \qquad (17a)$$

$$\pi(x) = \pi(y) \neq \pi(z) \qquad (17b)$$

D'après la table I.2, l'hamiltonien H_R n'est alors pas complètement diagonal dans la base BG : l'élément $E_{12} = \langle T_1|H_R|T_2\rangle$ est non nul. Il est donc nécessaire de diagonaliser la partie semi-diagonale de l'hamiltonien total (11) qui correspond aux états T_1 et T_2. D'après les calculs, deux cas peuvent se présenter. Si E_{12} est plus petit que le module de la quantité $E_1 - E_2 = \langle T_1|H_R|T_1\rangle - \langle T_2|H_R|T_2\rangle$, les résultats sont les mêmes que pour le cas défini par les conditions (13). Si E_{12} est plus grand que $|E_1 - E_2|$, un calcul distinct est nécessaire, qui donne des résultats différents. Pour ce dernier cas, nous avons choisi de donner uniquement les résultats obtenus sans en présenter le détail

des calculs.

Nous nous plaçons donc dans le cas de la figure I.8 où les états A, T_i et E sont des états propres non-dégénérés de l'hamiltonien H_R. Seules les transitions à l'intérieur de ces états étant permises, nous ne prenons en compte que les éléments de matrice diagonaux des tables I.3 et I.5. Les transitions observables en RMN sont celles entre états de spin longitudinal total m et m' tels que $m' - m = \pm 1$ à l'intérieur de chaque ensemble d'état A, T_1, T_2 et T_3 (les états E ayant un spin total nul). Les fréquences de ces transitions (auxquelles on a soustrait la fréquence centrale de résonance ω_0) et leur intensité, donnée par l'élément de matrice de l'opérateur $\Sigma_i I_i^x$, sont donc les suivantes :

Transition	Fréquence	Intensité
$A^2 \longleftrightarrow A^1$	$a_2/2 + a_2' - a_1/2 - a_1'$	1
$A^1 \longleftrightarrow A^0$	$a_1/2 + a_1' - a_0/2 - a_0'$	3/2
$T_1^1 \longleftrightarrow T_1^0$	$3e/2 + e'$	1/2
$T_2^1 \longleftrightarrow T_2^0$	$3h/2 + h'$	1/2
$T_3^1 \longleftrightarrow T_3^0$	$3l/2 + l'$	1/2

On n'a donné ici que les transitions entre états m positifs ou nuls, celles entre états m négatifs ou nuls se produisant à fréquence égale et opposée et avec la même intensité. D'autre part les valeurs ci-dessus sont valables pour un spin longitudinal m_N du noyau ^{14}N égal à 1. Pour les deux cas $m_N = -1$ et $m_N = 0$, il faut remplacer respectivement par leur opposé et par zéro les coefficients a_2', a_1', a_0', e', h' et l'. Les coefficients a_2, a_1 et a_0 sont tous proportionnels à $\Sigma_{i<j} A_{ij}$ et les coefficients a_2', a_1', a_0' et e' à $\Sigma_i A_{iN}$. Il est aisé de voir que ces quantités sont nulles quelque soit l'orientation du tetraèdre par rapport au champ extérieur. Par contre, tous les autres coefficients dépendent de cette orientation, que nous repérons par les angles θ et ϕ de la figure I.9. Nous calculons :

$$e = \Gamma_H(3/2 \sin^2\theta - 1)$$

$$h = \Gamma_H/2 \left[1 - 3/2 \sin^2\theta \ (1 + \sin 2\phi)\right]$$

$$l = \Gamma_H/2 \left[1 - 3/2 \sin^2\theta \ (1 - \sin 2\phi)\right]$$

$$h' = -\Gamma_N \sin^2\theta \sin 2\phi$$

$$l' = \Gamma_N \sin^2\theta \sin 2\phi$$

Finalement, le spectre d'un ion ammonium dans les conditions de symétrie (13) est composé des 15 raies suivantes :

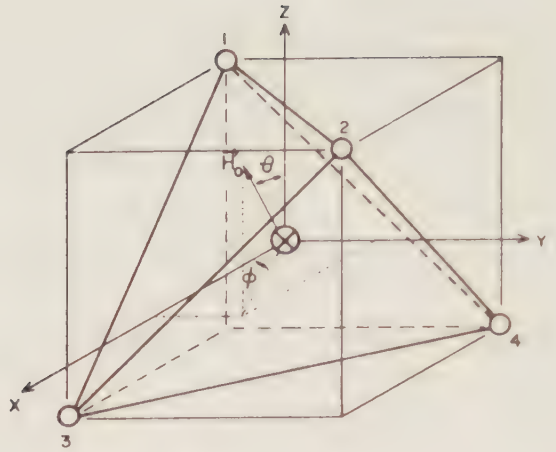

Figure I.9

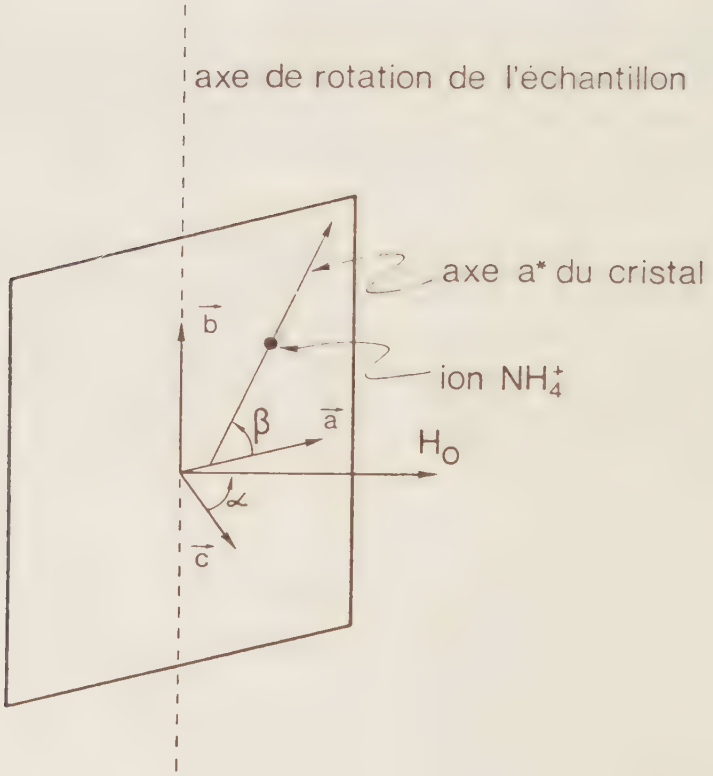

Figure I.10

Fréquence	Intensité
$\pm\ 3\Gamma_H/4\ (1 - 3\cos^2\theta)$	1 chacune
$\pm\ 3\Gamma_H/4 - \sin^2\theta\ [9\Gamma_H/8 + \sin 2\phi\ (9\Gamma_H/8 + \varepsilon\Gamma_N)]$	1/3 chacune
$\pm\ 3\Gamma_H/4 - \sin^2\theta\ [9\Gamma_H/8 - \sin 2\phi\ (9\Gamma_H/8 - \varepsilon\Gamma_N)]$	1/3 chacune

ε pouvant prendre les trois valeurs - 1, 0 et 1.

Pour calculer les angles θ et ϕ, nous utilisons un repère $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$ lié à l'échantillon dans lequel l'orientation du champ extérieur H_o et l'orientation de l'axe a^* du plan de conduction sont définis respectivement par les angles α et β : voir fig. I.10. Pour l'orientation GS, l'axe a^* possède dans le repère Oxyz lié à l'ion les coordonnées (110); pour l'orientation CBKL, l'axe a^* est l'axe Oz de l'ion (cf. figs. I.5 et I.9). On obtient ainsi, pour l'orientation GS :

$$\theta = \alpha$$

$$\cos\phi = \sin\alpha \sin\beta$$

et pour l'orientation CBKL :

$$\cos\theta = \sin\alpha \sin\beta$$

$$\cos\phi = 1//2\ (\cos\alpha - \sin\alpha \sin\beta)$$

A cause de la symétrie d'ordre trois du plan de conduction de l'alumine -β, nous devons prendre en compte trois sites inéquivalents correspondant aux trois valeurs β, $\beta + 2\pi/3$ et $\beta - 2\pi/3$. Le spectre total calculé sera la superposition des spectres des trois ions inéquivalents.

Considérons d'abord le cas où H_o est perpendiculaire au plan de conduction ($\alpha = 0$) qui amène des simplifications importantes car θ et ϕ sont alors indépendants de β et tous les ions sont équivalents. Pour l'orientation GS, on obtient $\theta = 0$ et $\phi = \pi/2$ et les transitions sont les suivantes :

Fréquence	Intensité
0	10
$\pm\ 3\Gamma_H/2$	1 chacune
$\pm\ 3\Gamma_H/4$	2 chacune

Pour l'orientation CBKL, $\theta = \pi/2$ et $\phi = \pi/4$ et les transitions sont :

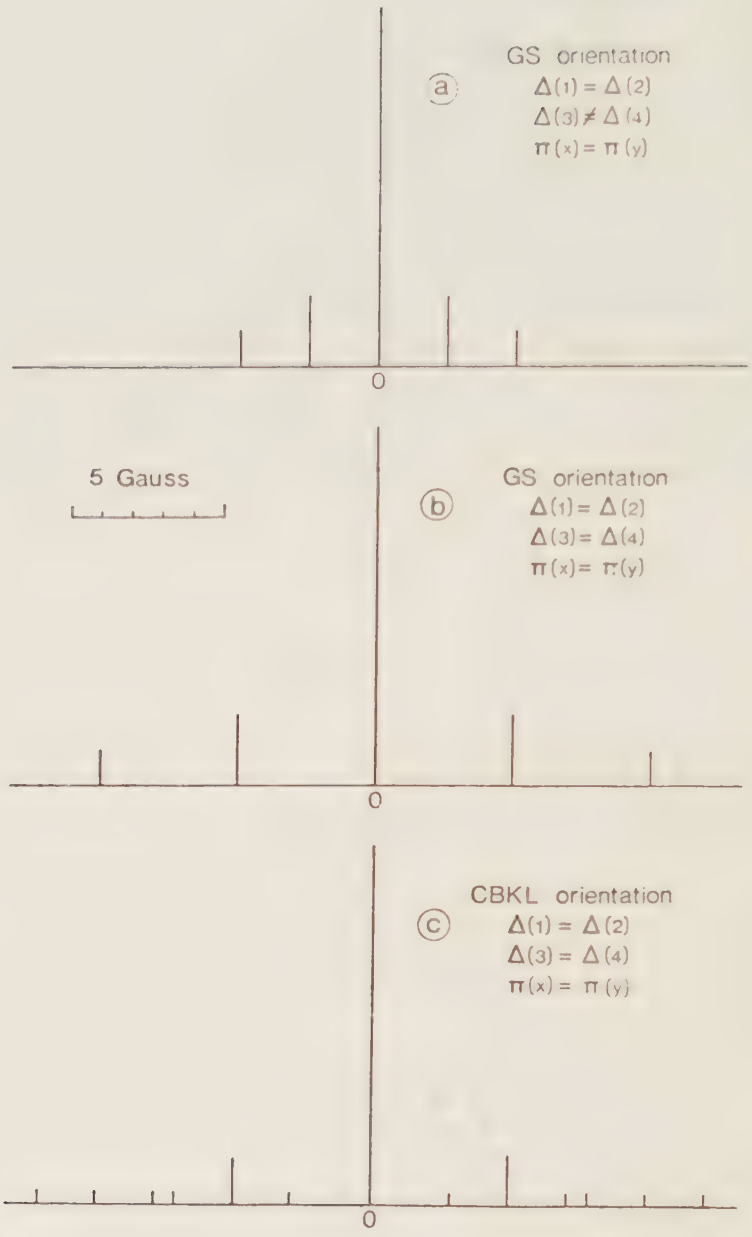

Figure I.11 Spectres dipolaires intramoléculaires calculés pour les deux orientations GS et CBKL dans le cas où le champ magnétique extérieur H_0 est perpandiculaire au plan de conduction ($\alpha = 0$)

a) orientation GS, conditions de symétrie (17)
b) orientation GS, conditions de symétrie (13)
c) orientation CBKL, conditions de symétrie (13)

Fréquence	Intensité
0	10
$\pm 3\Gamma_H/4$	1 chacune
$\pm (3\Gamma_H/4 + \varepsilon\Gamma_N)$	1/3 chacune
$\pm (3\Gamma_H/4 + \varepsilon\Gamma_N)$	1/3 chacune

Ces transitions, converties en champ magnétique avec Γ_H = 5.9 G et Γ_N = 1.9 G, sont représentées sur les figures I.11b et I.11c respectivement. La figure I.11a donne les transitions calculées pour l'orientation GS à partir des relations (17) dans le cas où $\langle T_1|H_R|T_2\rangle$ est plus grand que $|\langle T_1|H_R|T_1\rangle - \langle T_2|H_R|T_2\rangle|$ (cf. page 52). Elles sont données par :

Fréquence	Intensité
0	10
$\pm 3\Gamma_H/4$	1 chacune
$\pm 3\Gamma_H/8$	2 chacune

Le spectre de la figure I.11a ne comporte pas de transition à plus de 4.5 G du champ central de résonance et nous pouvons donc l'éliminer. Ceux des figures I.11b et I.11c comportent des transitions au-delà de 9 G du champ central, ce qui est compatible avec le spectre expérimental. Il est intéressant de noter que c'est la contribution des interactions proton-azote qui les distingue l'un de l'autre : on voit sur ces figures ainsi que sur les valeurs des fréquences de transition données ci-dessus que, en faisant $\Gamma_N = 0$, le spectre calculé pour l'orientation CBKL devient identique à celui calculé pour l'orientation GS. Pour les comparer au spectre expérimental nous convoluons chaque transition discrète par une gaussienne qui représente l'élargissement dipolaire intermoléculaire et nous calculons la dérivée de ce résultat. Nous obtenons ainsi les spectres calculés des figures I.12a et I.12b. Pour chacune des orientations GS et CBKL, la position des pics calculés correspond à celle des pics expérimentaux, mais seule l'orientation CBKL rend compte correctement de leur intensité relative. Nous avons vérifié par ailleurs qu'aucune orientation réaliste autre que GS ou CBKL ne donnait un meilleur accord. Les légères différences entre le spectre CBKL calculé pour $\alpha = 0°$ et le spectre expérimental peuvent être dues à une mauvaise estimation expérimentale de l'angle α. Nous avons en effet noté à la fin des expériences que l'axe de rotation du cristal (cf. fig. I.10) faisait un angle de plusieurs degrés avec le plan de conduction. D'autre part, le repérage de l'angle de rotation n'était pas effectué à mieux que quelques degrés. Pour tenir compte de ces incertitudes, nous avons calculé le spectre en faisant varier légèrement α autour de zéro. Pour la valeur $\alpha = 10°$, nous obtenons l'excellent accord représenté sur la figure I.12c. Pour les orientations $\alpha = 35°$ et $\alpha = 90°$, la connaissance de l'angle β est nécessaire au calcul du spectre. Nous l'avons déterminée par

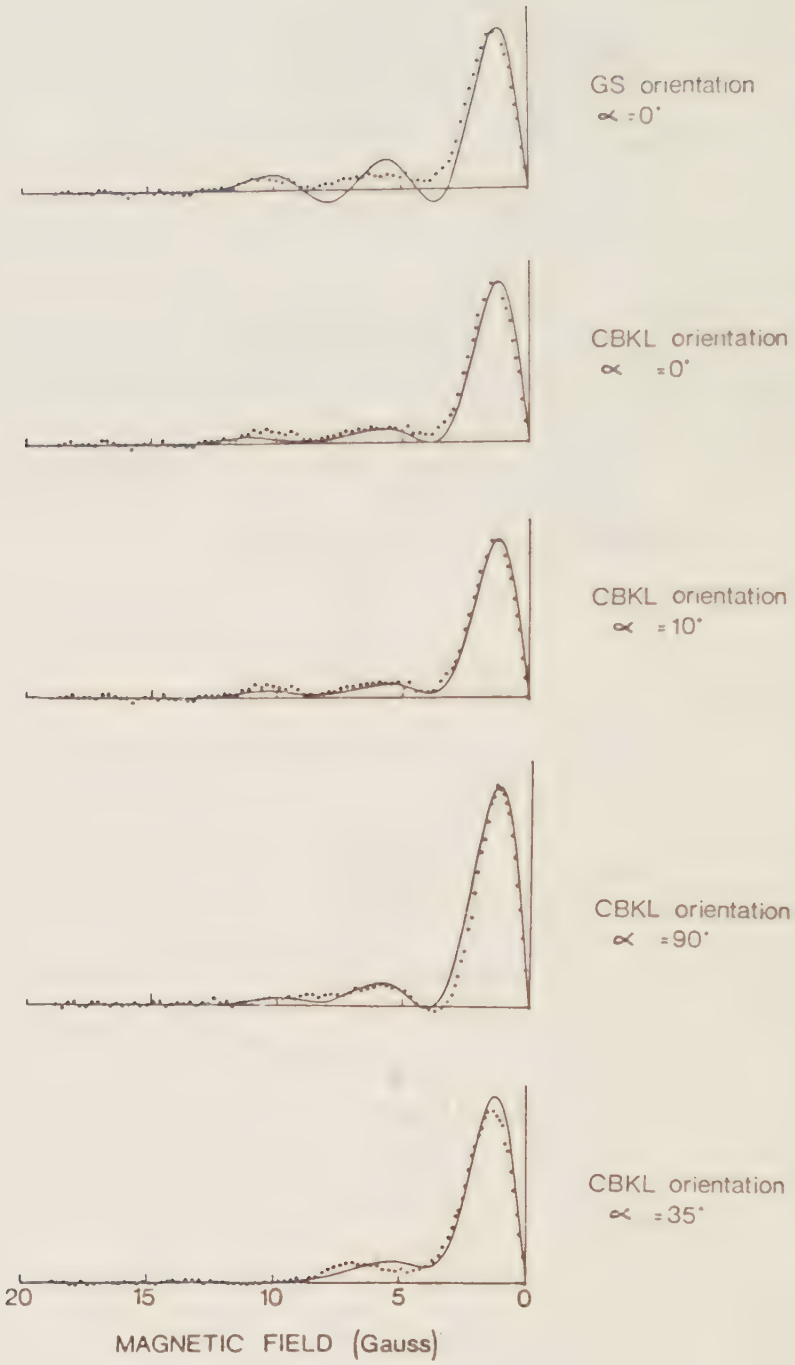

Figure I.12 Comparaison entre les spectres de dérivée d'absorption calculés et les spectres expérimentaux pour les deux orientations GS et CBKL et pour différentes valeurs de l'angle α. Pour chaque spectre calculé, le seul paramètre ajustable est l'élargissement dipolaire intermoléculaire.

diffraction des rayons X en chambre de Laue : $\beta = 0°$, valeur utilisée dans la suite des calculs. Un très bon accord est obtenu pour l'orientation $\alpha = 90°$ (voir fig. I.12d). Pour l'orientation $\alpha = 35°$ l'accord est un peu moins bon, mais comme pour le cas $\alpha = 0°$ il peut être amélioré en faisant varier α au voisinage de sa valeur expérimentale nominale.

Nous insistons sur le fait que les spectres calculés de la figure 12 le sont directement à partir des premiers principes et ne comportent pas de paramètre ajustable autre que l'élargissement intermoléculaire des transitions, que nous avons supposé gaussien et de second moment égal à $\delta H_{pp}^2/4$ où δH_{pp} est la largeur pic à pic du spectre expérimental. Nous pouvons donc conclure que l'ion ammonium dans le site BR possède l'orientation proposée par Colomban et al., représentée sur la figure I.5b.

4.La relaxation spin-réseau due à la rotation des ions BR. L'influence du tunneling

Le fait que seuls les ions BR tunnellent à basse température signifie que la barrière d'énergie pour leur rotation est plus basse que celle des ions mO ; nous pouvons donc attribuer à leur mouvement de rotation celui des trois pics de relaxation de la figure I.3 qui a lieu à la température la plus basse, soit autour de 50 K. Cette attribution est cohérente avec le fait que ce pic a approximativement la même amplitude dans les deux échantillons étudiés, qui contiennent l'un et l'autre une proportion dominante d'ions ammonium en site BR. Nous discutons dans ce paragraphe l'influence du tunneling sur ce régime de relaxation.

Pour un ion ammonium soumis à une rotation classique par réorientations soudaines, le temps de relaxation spin-réseau T_1 est donné par :[16]

$$\frac{1}{T_1} = A\left[J(\omega_0) + 4J(2\omega_0)\right] \qquad (18)$$

avec

$$J(\omega) = \frac{\tau}{1+\omega^2\tau^2} \qquad (19)$$

Dans ces expressions, A est de l'ordre de grandeur du second moment en réseau-rigide et $J(\omega)$ est la densité spectrale des fluctuations des interactions dipolaires, $\omega_0/2\pi$ et τ désignant respectivement la fréquence Zeeman et le temps moyen entre deux réorientations. En général, τ suit une loi d'Arrhenius :

$$\tau = 1/2\, f_L^{-1} \exp(E_R/kT) \qquad (20)$$

où E_R est la barrière d'énergie de rotation et f_L la fréquence de libration. Comme nous l'avons déjà vu dans l'Introduction, ces expressions prévoient un minimum pour T_1 quand la condition $\omega\tau \sim 1$ est vérifiée et une variation de $\log(T_1)$ en fonction de l'inverse de la

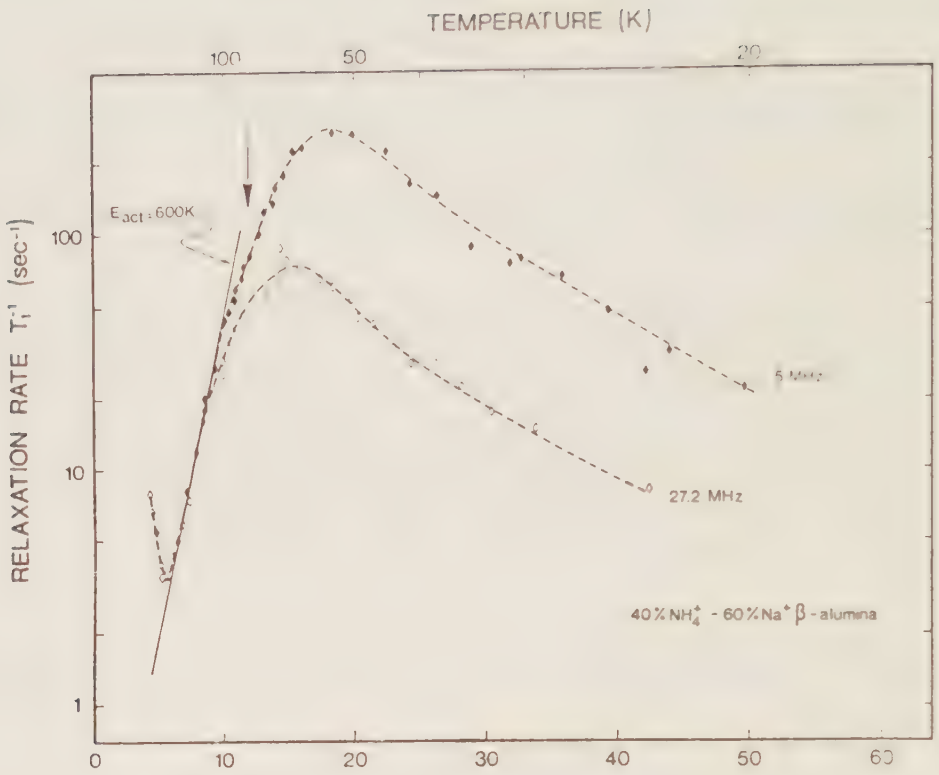

Figure I.13 Variation en fonction de la température, entre 20 et 200 K, du temps de relaxation T_1 mesuré à 5 MHz et à 27.2 MHz dans l'échantillon mixte. La flèche indique la position de l'épaulement observé dans les mesures à 5 MHz.

température symétrique par rapport à ce minimum et de pente égale de part et d'autre à E_R/k et $-E_R/k$.

Les résultats expérimentaux que nous avons obtenus entre 2 et 150 K pour deux fréquences de résonance différentes dans l'alumine -β à l'ammonium sont représentés sur les figures I.13 et I.14. Les minima autour de 50 K à 5 MHz et de 65 K à 27.2 MHz sont bien marqués mais le comportement de T_1 en fonction de la température est en désaccord sur deux points principaux avec la description classique donnée ci-dessus :

1) Sur les mesures à 5 MHz de la figure I.13 on distingue un épaulement à environ 70 K, attribuable à un deuxième pic de relaxation.

2) Les pentes mesurées sur le côté haute température et sur le côté basse température sont très différentes. Elles correspondent respectivement à des énergies d'activation de 52 meV (600 K) et 9 meV (105 K).

Des comportements non-classiques de ce type ont été observés dans un grand nombre de sels d'ammonium et dans la plupart des solides moléculaires contenant des groupes méthyl. Ils sont caractéristiques d'une molécule soumis à un effet tunnel rotationnel[11] et peuvent s'interpréter de la façon suivante :

1) Le tunneling quantique à des températures voisines du zéro absolu ne peut pas en lui-même donner lieu à une relaxation nucléaire car il est cohérent. Par contre, tout évènement interrompant cette cohérence est source de relaxation, la densité spectrale associée étant centrée autour de $\omega = \omega_t$, fréquence de tunneling[17]. Cette densité spectrale vient s'ajouter à celle, classique, autour de $\omega = 0$, et le temps de relaxation est au total donné par :[18]

$$\frac{1}{T_1} = A' \left[\frac{\tau}{1 + \omega_0^2\tau^2} + \frac{4\tau}{1 + 4\omega_0^2\tau^2} \right] + B' \left[\frac{\tau}{1 + (\omega_0 - \omega_t)^2\tau^2} + \frac{4\tau}{1 + 4(\omega_0 - \omega_t)^2\tau^2} \right] \quad (21)$$

Cette expression admet deux maxima, à des températures telles que $\omega_0\tau \sim 1$ et $(\omega_t - \omega_0)\tau \sim 1$. Dans le cas assez fréquent où ω_t est beaucoup plus grand que ω_0, le second maximum a lieu pour $\omega_t\tau \sim 1$ et est donc indépendant de la fréquence Zeeman ; ceci a été observé dans de nombreux composés d'ammonium[17]. Si ω_t n'est pas très différent de ω_0, les deux pics de relaxation sont proches l'un de l'autre et celui dû au tunneling peut apparaître comme un épaulement du pic classique. C'est ce que nous observons dans l'alumine -β ; c'est également le cas par exemple dans NH_4ClO_4 [19] et dans certains corps contenant des groupes méthyl[20]. La mesure du temps de relaxation dans le référentiel tournant $T_{1\rho}$ pourrait séparer les deux minima qui se produiraient alors

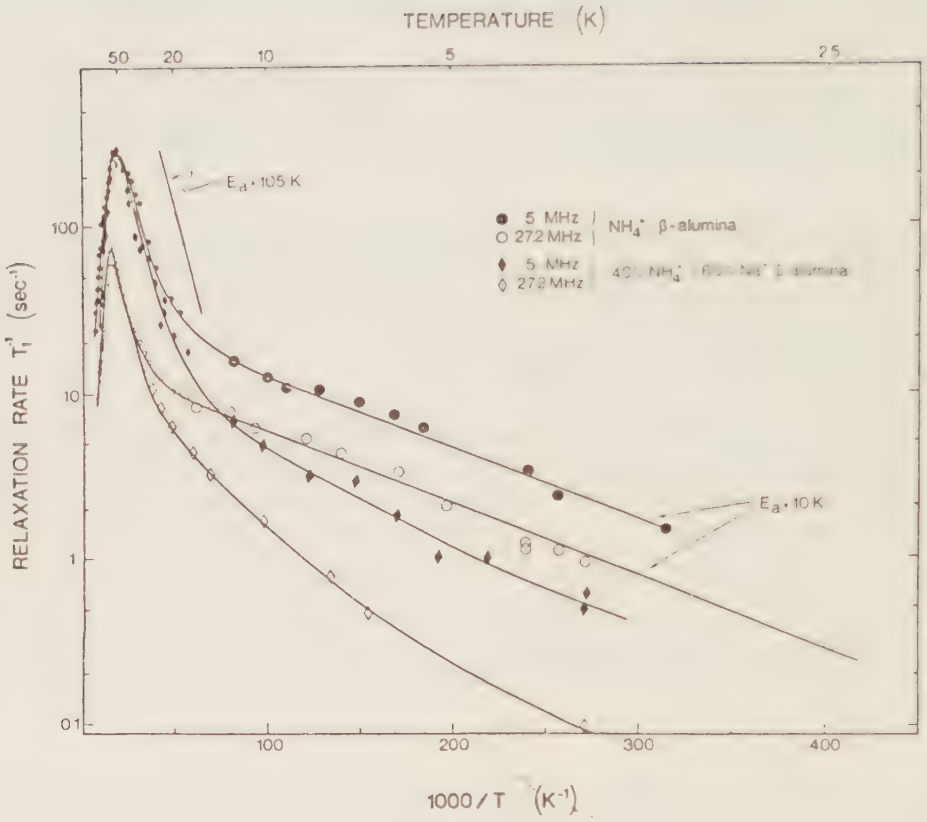

Figure I.14 Variation en fonction de la température, entre 2 et 20 K, du temps de relaxation T_1 mesuré à 5 MHz et à 27.2 MHz dans l'échantillon mixte et dans l'échantillon complétement échangé à l'ammonium.

pour $\omega_1\tau \sim 1$ et $(\omega_t-\omega_1)\tau = \omega_t\tau \sim 1$, où $\omega_1 = H_1/\gamma$, amplitude du champ tournant H_1, est de l'ordre de 50 kHz.

2) En plus de la réorientation classique de l'ion, de temps caractéristique $\tau = \tau_R$ donné par l'expression (20), une deuxième source de relaxation possible est l'excitation de l'ion de l'état fondamental vers le premier état excité de libration, car cette transition interrompt la cohérence du tunneling quantique. Son temps caractéristique est donné par

$$\tau_L = \tau_L^0 \exp (E_L/kT) \qquad (22)$$

où E_L est la différence d'énergie entre l'état fondamental et l'état excité. Tant que E_R est plus grand que kT, on a la relation $E_L < E_R$, si bien que le mécanisme de relaxation dominant à basse température est l'excitation vers le premier état excité et celui dominant à plus haute température est la réorientation classique. Ceci est bien compatible avec l'observation dans l'alumine -β à l'ammonium d'une énergie d'activation plus faible entre 15 et 40 K qu'entre 80 et 150 K. Un comportement tout à fait analogue a été obtenu pour des groupes méthyl dans certains solides moléculaires[20].

Nous pouvons finalement déduire de cette discussion : i) que la barrière de rotation pour les ions BR est de l'ordre de 50 meV, ii) que la séparation en énergie des deux états de libration les plus bas est de 9 meV, iii) que la fréquence de tunneling $\omega_t/2\pi$ est de l'ordre de quelques dizaines de MHz.

Nous pouvons vérifier la cohérence de ces résultats à l'aide de la formule semi-empirique suivante proposée par Svare, qui relie l'énergie d'activation de rotation E_R à la fréquence de tunneling pour un ion ammonium :[17]

$$\omega_t/2\pi = 4.2\ 10^{12} \exp (-10.4\ E_R^{1/2}) \qquad (23)$$

où E_R est exprimée en kcal/mole. A partir de notre valeur expérimentale de E_R, nous obtenons ainsi $\omega_t/2\pi \sim 50$ MHz, ce qui est tout à fait compatible avec l'estimation expérimentale.

D'autre part, l'estimation à partir de l'expression (20) de la valeur à 77 K du temps caractéristique de réorientation classique de l'ion en utilisant les valeurs expérimentales de E_R et de f_L est de $2.5\ 10^{-10}$ sec. Cette valeur vérifie la condition $\tau^2\langle\Delta\omega^2\rangle \ll 1$ où $\langle\Delta\omega^2\rangle$ est le second moment intramoléculaire, ce qui explique le rétrécissement complet des interactions intramoléculaires observé à 77 K pour les ions BR (cf. section suivante).

Aux températures inférieures à 30 K, la relaxation nucléaire n'est plus intrinsèque, la relaxation dans l'échantillon mixte devenant à 1.5 K environ 10 fois plus lente que dans l'échantillon complètement échangé. Nous avons montré que dans ce dernier la relaxation nucléaire est due à la présence d'une concentration assez importante, de l'ordre de 10^{-19} cm^{-3}, d'impuretés paramagnétiques. En effet, la variation de T_1 en fonction de la température (cf. fig. I.14) et de la fréquence

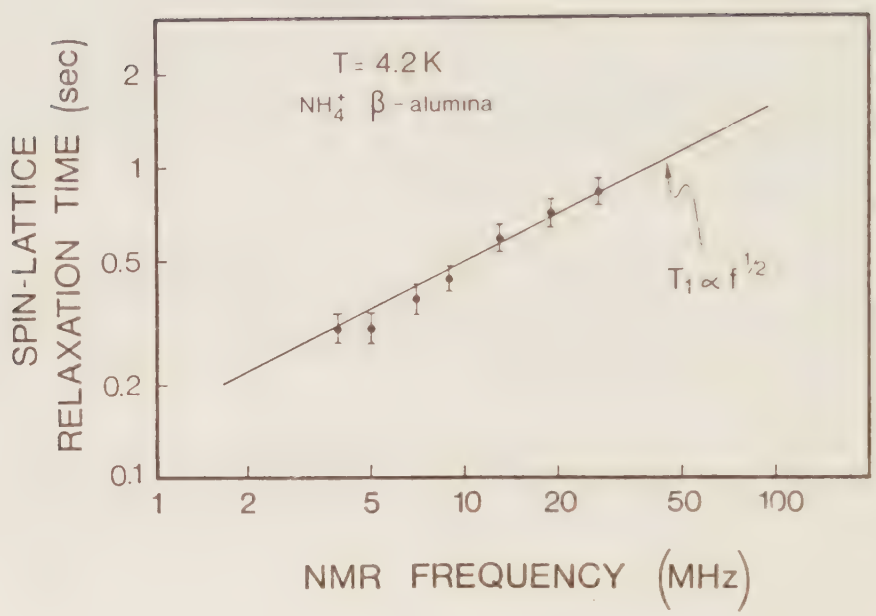

Figure I.15 Variation du temps de relaxation T_1 en fonction de la fréquence mesuré à 4.2 K dans l'échantillon complétement échangé qui contient une concentration assez importante d'impuretés paramagnétiques.

(cf. fig. I.15) se fait suivant la loi :

$$T_1 = A\, f^{1/2} \exp(\Delta/T), \qquad (24)$$

($A = 0.013$, $\Delta = 10$ K, f en MHz et T_1 en sec.) qui est typique d'un mécanisme de relaxation nucléaire par diffusion de spin à partir d'un centre paramagnétique relaxant par le mécanisme Orbach[21], dans le régime limité par la barrière de diffusion[22]. La quantité $k\Delta$ représente alors le quart de l'énergie du champ cristallin du centre paramagnétique. Nous pensons que les impuretés en cause sont des ions Fe^{3+} dont on sait qu'ils peuvent se loger dans des sites proches du plan de conduction. Ils étaient probablement déjà présents dans l'échantillon avant l'échange ionique. Pour l'échantillon mixte, apparemment plus pur, nous ne pouvons en l'état actuel déterminer si son mécanisme de relaxation est intrinsèque ou s'il est également dû à des impuretés.

III. LE DESORDRE DANS LE PLAN DE CONDUCTION DE L'ALUMINE -β

Au dessus de la température de l'azote liquide, le mécanisme de rétrécissement de la raie de résonance magnétique des protons est la rotation classique des ions ammonium. Elle devient suffisamment rapide pour moyenner les interactions intermoléculaires proton-proton et les interactions entre les protons et les noyaux d'aluminium appartenant aux blocs spinelle. L'analyse très détaillée du second moment de la raie de résonance que nous présentons ici permet de déterminer avec précision la façon dont le plan de conduction s'accomode de la présence moyenne de x/2 oxygènes et de x cations supplémentaires par plan-maille dans le composé non-stoechiométrique $11Al_2O_3 . (1+x)(NH_4)_2O$.

1. Structure du défaut lié à la non stoechiométrie

a) Résumé de l'Article

L'article suivant est consacré à l'analyse détaillée des spectres de résonance obtenus entre 77 et 140 K d'une part et entre 180 et 230 K d'autre part. Les spectres expérimentaux sont représentés sur la figure 1. En dessous de 140 K, on observe une raie large due aux ions ammonium en sites mO qui sont encore statiques et une raie étroite due aux ions BR qui tournent rapidement. Les concentrations relatives des deux types d'ions s'obtiennent à partir de l'aire sous chacune des deux raies; elles sont compatibles avec le modèle de non-stoechiométrie proposé par Roth[2] et représenté sur la figure 2a mais pas avec les modèles récents proposant une occupation triple de certaines mailles par trois cations en site mO[3,4]. A partir de 150 K les ions en site mO se mettent à leur tour à tourner rapidement et une seule raie, étroite, subsiste. L'augmentation observée du second moment de la raie étroite est attribuée au fait que les protons appartenant aux ions mO doivent être considérés par ceux appartenant aux ions BR comme des spins "unlike" quand leur raie de résonance est large et comme des spins "like" quand leur raie de résonance est étroite (cf. § II.1b de l'Introduction, page 28). Nous montrons dans un premier temps (section III) que parmi les différents modèles de défaut représentés sur les figures 2 et 3, seul celui de la figure 3a est compatible avec les valeurs de second moment mesurées dans les deux régimes de température. Puis, dans la section IV, nous prenons en compte dans les calculs les détails cristallographiques les plus fins, tels que les légers déplacements des ions BR par rapport à leur position de haute symétrie et l'orientation des tétraèdres NH_4 dans chacun des deux sites. Nous obtenons ainsi un excellent accord entre les valeurs expérimentales et calculées des seconds moments. La conclusion de ce travail est la suivante. La non-stoechiométrie est due à des ions supplémentaires O^{2-} en site mO, compensés électriquement par la double occupation de deux mailles proches voisines par des ions ammonium situés entre les sites mO et aBR, à environ 1.1Å du centre du site mO. Les autres ions ammonium occupent dans les sites BR des positions légèrement déplacées (d'environ 0.15 Å) par rapport au centre du site. L'ensemble des dix plan-mailles entourant l'oxygène supplémentaire, auxquels appartiennent les 12 cations (4 mO + 8 BR) représentés sur la figure 5 constitue le défaut lié à la non-stoechiométrie : Aucun de ces cations ne possède un entourage identique à celui d'un cation BR dans le composé stoechiométrique. Le plan de conduction est constitué de la juxtaposition de tels défauts.

Le présent résultat est valable pour l'alumine -β à l'ammonium non-stoechiométrique de composition $11Al_2O_3 . 1.3(NH_4)_2O$; nous discuterons dans la conclusion (section V) son applicabilité aux autres alumines -β et -β".

b) Résultat complémentaire

Le travail expérimental sur l'échantillon complètement échangé à l'ammonium résumé ci-dessus, a été répété sur l'échantillon mixte 40% NH_4^+ - 60% Na^+. On observe alors une seule raie, étroite, sur toute la gamme de température 77 - 230 K. Ce résultat confirme bien l'attribution de la raie large aux ions en site mO et de la raie étroite aux ions en site BR, puisque seuls ces derniers sont occupés dans l'échantillon mixte, comme nous l'avons expliqué dans le paragraphe II.1, page 46.

Defect structure of NH_4^+ β-alumina studied by NMR

H. Arribart, H. Carlos, and B. Sapoval

Laboratoire de Physique de la Matière Condensée,[a] *Ecole Polytechnique, 91128 Palaiseau, France*
(Received 17 March 1982; accepted 3 May 1982)

The behavior of proton NMR absorption spectra in nonstoichiometric NH_4^+ β-alumina single crystal has been studied between 90 and 230 K, below the onset of translational motion narrowing. Below 140 K the signal is the superposition of a broad line due to motionless NH_4^+ ions in mid-oxygen sites and of a narrow line due to rapidly rotating ions in Beevers–Ross sites. Above 160 K all the ions rotate and both lines merge into a single line. A detailed quantitative analysis of the second moments of these lines enables us to show that the defect related to the nonstoichiometry is made of two pairs of NH_4^+ ions in displaced mid-oxygen sites. Perfect agreement between theory and experiment is found if one takes into account small displacements of the Beevers–Ross ions from their high symmetry sites, the size and the shape of the NH_4^+ ions, and the specific orientations of the displaced Beevers–Ross and mid-oxygen ions. This study shows in particular that the population of anti-Beevers–Ross sites is vanishingly small at the temperatures where the translational motion is slow, showing that there is a close link between ionic conductivity and anti-Beevers–Ross occupancy.

I. INTRODUCTION

It is obvious that a comprehensive understanding of the conduction mechanism in nonstoichiometric fast ion conductors requires the knowledge of the structure of the defect related to this nonstoichiometry. This is the case of the β-aluminas[1] for which Wolf[2] recently proposed a detailed microscopic model for the conductivity, based on the idea that the compensation of excess cations is due to the presence of O^{2-} ions sitting in mid-oxygen (mO) positions.[3] At low temperature, the excess cations are trapped near these extra O^{2-} and they are progressively released as the temperature is increased, giving interstitialcy pairs moving in a stoichiometric medium between these defects. The idea of a charge transport caused by hopping of an interstitialcy pair defect on the honeycomb network was introduced by Whittingham and Huggins[4] and was supported by the theoretical calculation[5] of the potential barrier for such a movement in a stoichiometric material. Although a number of experiments have been performed on these systems, only a few can be critically examined in the light of these ideas.[2] Most experiments give macroscopic averages which are only weakly dependent on the detail of the defect structure.

We show in this work that in this respect nuclear magnetic resonance can be a very powerful tool especially in protonic conductors where the interaction between protons is the magnetic dipole–dipole interaction which depends only on the geometry of the system. This interaction is very sensitive to the distance between spins; e.g., a pair of nearest mO ions contribute to the interionic second moment of the resonance line as much as $2^6 = 64$ pairs of ions in Beevers–Ross (BR) sites. A comprehensive quantitative analysis of the second moments shows that the defect related to nonstoichiometry is made of two pairs of ions in displaced mO positions as shown in Fig. 3(a). In particular, an appreciable population of anti-Beevers–Ross (aBR) sites is not allowed below 230 K. Only when the translational diffusion occurs, the aBR occupancy may become appreciable.

Even very fine details of the geometry of the defect play a role in the value of the proton second moment: slightly displaced positions of the center of the cations from the high symmetry sites and orientation of the NH_4^+ tetrahedra with respect to the crystal axis. By taking all these factors into account, a perfect agreement between theory and experiment is arrived at. This gives strong support to the proposed structure of the defect.

We describe experimental results in Sec. II. We next proceed in two steps, In Sec. III, we consider the NH_4^+ ions as point ions with the four protons placed at the center of gravity. The second moment analysis then permits us to show that the defect related to nonstoichiometry is made of two pairs of NH_4^+ ions in displaced mO sites (dmO) as shown in Fig. 3(a). In Sec. IV, we propose a complete geometrical description of the defect taking into account slight displacements of BR ions evidenced from the x-ray data[6] and realistic well-defined orientations for the NH_4^+ ions. We consider the two different orientations which have been proposed for BR ions, one by Colomban *et al.*[6] and Bates *et al.*[7] and the other by Gourier and Sapoval.[8]

II. EXPERIMENTAL RESULTS

Several NMR studies of NH_4^+ β-alumina have already been published.[8–10] Although some reported results differ, possibly as a result of differences between samples, the following common features were found.

At very low temperatures, the study of spin isomerism[11] has shown that there were two kinds of NH_4^+ ions, not a surprising result considering the nonstoichiometry of the material. The ions in BR sites undergo rapid rotational tunneling, whereas the other ions (probably in mO sites) are more strongly bonded to the lattice and are not tunneling.[8]

Between 90 and 230 K, a single line has been reported which was attributed in Ref. 8 to ions rotating around specific axis. This line was attributed in Ref. 9 to completely rotating ions behaving as in the stoichiometric compound. We will see that these results are incom-

[a] Groupe de Recherche No. 38 du Centre National de la Recherche Scientifique.

 0021-9606/82/172336-08$02.10 © 1982 American Institute of Physics

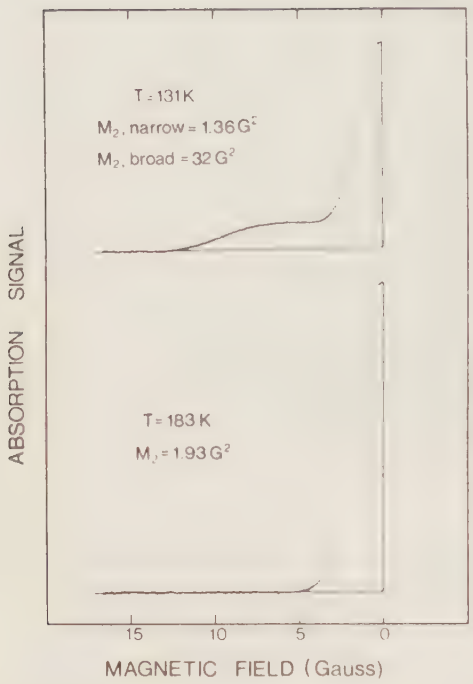

FIG. 1. Proton NMR absorption of $11Al_2O_3$. $1.3(NH_4)_2O$ single crystal at 131 and 183 K with H_0 parallel to the crystal c-axis. The figure shows the integrated experimental signal obtained at $H_0 = 1.88$ kG with peak-to-peak rf field of 24 mG and peak-to-peak modulation of 2 G. The sweep rate was 20 G per h. Only a half of the spectrum is shown.

plete and that the proposed interpretations must be reconsidered.

At still higher temperatures complete motion narrowing due to translational diffusion occurs.[8-10] This regime shows low dimensionality effects which will be studied in detail in a forthcoming paper.[12]

The first aim of the research reported here was to search for the signal of mO ions in the intermediate temperature range. The fact that they do not tunnel at low temperature indicates that their rotation is strongly hindered. This fact is sustained by the values of the potential barriers for rotation calculated by Bates *et al.*[7] Then, these ions should give the broad line of static NH_4^+[13] in contradiction to the BR ions which experience a weak energy barrier for rotation. The BR ions undergo tunneling at 4.2 K and rapid thermally activated reorientations at 90 K leading to the already reported narrow line, observed below 230 K.

And indeed, a very careful set of experiments allowed us to observe a very broad line as well as a narrow line (see Fig. 1). Such a signal was not reported in Ref. 8 since the broad component of the signal is very weak. It is of the same magnitude as the small signal of the protons of the Varian probe head.

In the present study, NMR spectra were obtained by conventional wide-line techniques on a single crystal of NH_4^+ β-alumina. The material was obtained by chemical exchange from a crystal of Na^+ β-alumina of composition $11Al_2O_3$. $(1+x)Na_2O$ with $x = 0.3$. The crystal was grown by the Czochralsky technique. A sodium neutron activation analysis of the exchanged crystal indicates an exchange rate of 98%. We have been able to obtain the signals of Fig. 1 by optimizing the signal-to-noise ratio using very slow passages. The sample signal was obtained by substracting the signal of the empty probe head from the signal of the probe head with the crystal. This difference was digitally integrated. The narrow line has a linewidth between the peaks of the absorption derivative of 2.8 ± 0.1 G as reported in Ref. 8. The broad line has a width of 20 G, a value typical of a static NH_4^+ spectrum.[13]

The existence of two lines is evidence of the existence of two types of ions and cells in the nonstoichiometric compound. We recall that at weak rf fields, the area under an NMR absorption line is proportional to the number of nuclei in resonance. Here, the ratio of the area under the narrow line to the area under the broad line is measured to be 1.05 ± 0.10. This can be compared to the ratio ρ of the number of ions in BR sites (in singly occupied cells) to the number of ions in mO sites (in doubly occupied cells). With the composition $x = 0.3$, ρ is equal to $0.7/0.6 = 1.17$. The agreement between these two values demonstrates that the nonstoichiometry is achieved by double occupation of some of the unit cells. The occurrence of a nonstoichiometry due to the triple occupancy of unit cells by excess cations, as in Mg^{2+} substituted β-alumina,[14] which should give $\rho = 0.85/0.45 = 1.89$ is not possible.

This same spectrum is observed between 90 and 140 K. Above 140 K, the broad line narrows and the two lines progressively merge into a single line of nearly Gaussian shape with a width between the peaks of the absorption derivative of 3.0 ± 0.1 G. This narrowing is attributed to the onset of rotation of mO ions. We have not studied in detail the behavior of the spectrum in the intermediate range 140–180 K because the experimental procedure is very tedious. The single narrow line is observed to have a constant linewidth from 180 to 230 K.

We have measured the second moments of all absorption line components.[14] For $T < 140$ K, the second moments of the narrow line "alone" and of the broad line "alone" are, respectively,

$$M_N = 1.36 \pm 0.10 \text{ G}^2 ,$$

$$M_B = 32 \pm 2 \text{ G}^2 .$$

The above value of M_N is obtained assuming that the broad line is flat at the center of the spectrum although the spectrum of a static NH_4^+ ion has a small narrow component.[16] We have calculated that the largest possible error due to this approximation is -0.15 G^2. The value $M_N = 1.36 \pm 0.10$ G^2 must then be considered as a maximum value. The total second moment is measured to be $M_T = 15 \pm 2$ G^2, in accordance with the expression

$$M_T = \frac{n_N M_N + n_B M_B}{n_N + n_B} ,$$

where n_N and n_B are the numbers of spins contributing to the narrow and broad lines.

For $T > 180$ K, the second moment of the single line is

$M_S = 1.93 \pm 0.10$ G^2 .

These values differ from the second moment value of 7 ± 2 G^2 reported in Ref. 8 for the "single" line. In fact, this value was measured at 160 K, i.e., in the temperature range where we show here that the total second moment progressively decreases from 15 G^2 to 1.93 G^2. Since the shape of the narrow line (the only observed signal at that time) is nearly constant, this value of the second moment was believed to be valid in the whole range 90–230 K.

III. SECOND MOMENT ANALYSIS

The theory of second moments of NMR lines is well established and verified.[17] The broadening interaction is the classical magnetic dipole–dipole interaction which depends only on the geometrical arrangement of the nuclear spins. In general, this is well understood, but in our case, it will be important to realize that protons pertaining to nonrotating ions which have a very broad spectrum have to be considered as "unlike" spins for protons pertaining to rotating ions. We will show that this permits us to explain the broadening of the narrow line between 140 and 180 K. The purpose of our analysis is then to find a defect structure which can explain the measured second moments. We will show that only defects made of two pairs of NH_4^+ ions in displaced mid-oxygen (dmO) positions are compatible with the experimental results.

The spin system in NH_4^+ β-alumina is composed of three different nuclear species: ^{1}H, ^{27}Al, and ^{14}N. Considering the proton resonance, one has to distinguish between intraionic and interionic interactions, the latter being one order of magnitude smaller. The spectrum of one isolated static NH_4^+ ion is made up of several discrete lines spread over 20 G, due to intraionic ^{1}H–^{1}H and ^{1}H–^{14}N dipole–dipole interactions. The spectrum of a rapidly rotating isolated NH_4^+ ion is a single line. In a solid, these spectra are broadened by interionic interactions between protons and between protons and ^{27}Al nuclei (the interionic ^{1}H–^{14}N interaction is negligible). We will be concerned in the following by the two narrow lines observed between 90 and 130 K and between 180 a and 230 K, for which the rotation averages to zero the intraionic interaction. For this reason, only interionic broadening is considered.

The second moment due to the interaction between like spins labeled j and k is[17]:

$$M_L = \tfrac{3}{4} \gamma_I^4 \hbar^2 \frac{I(I+1)}{N} \sum_{j \neq k} \frac{(1 - 3\cos^2 \theta_{jk})^2}{r_{jk}^6} , \tag{1}$$

where r_{jk} is the distance between spins j and k, θ_{jk}, the angle between r_{jk} and the external field and N the total number of observed spins.

The expressions for the second moment due to the interaction with unlike spins labeled l is[17]:

$$M_U = \tfrac{1}{3} \gamma_I^2 \gamma_l^2 \hbar^2 \frac{S_l(S_l+1)}{N} \sum_{j,l} \frac{(1 - 3\cos^2 \theta_{jl})^2}{r_{jl}^6} . \tag{2}$$

In NH_4^+ β-alumina, the unlike spins are first the ^{27}Al nuclei, but one must emphasize that at low temperature, the protons belonging to nonrotating ions have also to be considered as unlike spins for the protons belonging to rotating ions that we observe in the narrow line. The reason is that in the theory of dipolar broadening, one has to be careful to remove from the dipolar Hamiltonian all the terms which do not conserve energy.[17] This has to be made for flip-flop terms between spins of different nuclear species, but it has also to be made here when considering the flip-flop interaction between the spins of static and rotating ions. In the temperature regime where all ions are rotating, all protons must be considered as like spins.

We can now calculate the second moment of the narrow line in the two temperature regimes for H_0 parallel to the crystal c axis (an angular dependence has been observed and will be reported elsewhere[12]). We write the second moment as the sum of three terms:

$$M_{N,S} = m_{H,\,like} + m_{H,\,unlike} + m_{Al} \tag{3}$$

with

$$m_{H,\,like} = \frac{9}{16} \frac{\gamma_H^4 \hbar^2}{N} \Sigma^1 , \tag{4}$$

$$m_{H,\,unlike} = \frac{1+y}{4} \frac{\gamma_H^4 \hbar^2}{N} \Sigma^2 , \tag{5}$$

and

$$m_{Al} = \frac{35}{12} \frac{\gamma_H^2 \gamma_{Al}^2 \hbar^2}{N} \Sigma^3 . \tag{6}$$

Here, Σ^1 is the sum of r_{jk}^{-6} over all protons j and k belonging to different rotating NH_4^+, Σ^2 is the sum of r_{jl}^{-6} over all protons j belonging to rotating NH_4^+ ions and all protons l belonging to static NH_4^+ ions and Σ^3 is the sum of $(1 - 3\cos^2 \theta_{j,l'})^2 r_{jl'}^{-6}$ over all protons j belonging to rotating NH_4^+ ions and all ^{27}Al nuclei l' in the spinel blocks. The value of Σ^2 will be zero in the high temperature range since all ions are rotating. The enhancement factor $1+y$ in Eq. (5) takes into account the partial like character of the static ammonium–rotating ammonium interaction due to the partial overlap of the broad and narrow components of the absorption spectrum. A rough estimation of y is $\delta H_N / \delta H_B$, where δH_N and δH_B are the linewidths of the narrow and broad components, respectively. We have taken in the following $y = 0.15$. Since we are dealing with a disordered material, it is not *a priori* possible in Eqs. (4)–(6) to write $\sum_{j \neq k} = N \sum_k$ because not all protons j have the same neighbors.

At this stage, it is necessary to have a picture of the possible geometric arrangements of ammonium ions which are compatible with the cation content of the conduction plane. Figure 2 shows two *a priori* possible arrangements of cations around the charge compensation defect, assumed to be an interstitial O^{2-} ion in mO position. Figure 2(a) shows the defect proposed in Ref. 3 which is made of two pairs of ions in mO positions. In the case of NH_4^+ β-alumina, a partial occupation of aBR sites has been evoked[6] so that we must also consider the defect shown in Fig. 2(b) which is made of one pair of mO ions plus one ion in aBR position. We see that, in each case, the defect spreads on a number of about 10 unit cells. The concentration of defect O^{2-}

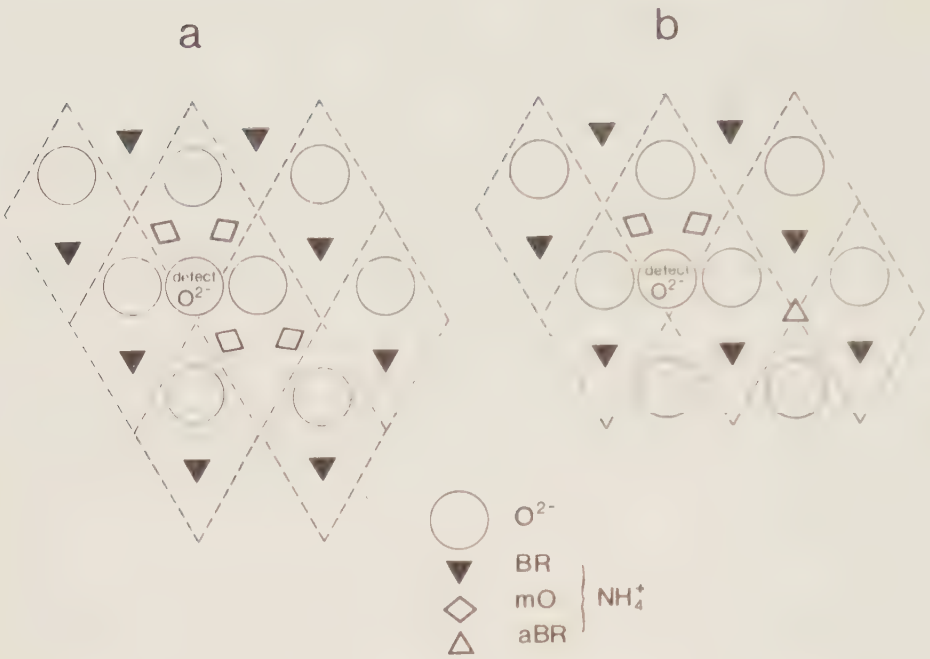

FIG. 2. Possible defect structure with point ions in the true high symmetry positions. The charge compensating interstitial O^{2-} is situated in mO position. (a) Four cations are situated in the nearest possible mO positions. (b) One cation occupies the nearest possible aBR position.

being 0.15 per cell for the composition $x=0.3$, this suggests that each ammonium ion is disturbed by at least one defect: the probability for NH_4^+ ion in a BR site to be surrounded only by NH_4^+ ions in BR sites, as in the stoichiometric compound, is negligible. We must then consider the ions individually in evaluating the various sums. For that, we use the simplifying hypothesis that the nonstoichiometric arrangement of the ions is made of a pavement of either of the defects shown in Fig. 2.

In case 2(a), the number of protons in BR, mO, and aBR sites is, respectively,

$$N_{BR}=4\times 0.7\times n_c\,,$$

$$N_{mO}=4\times 0.6\times n_c\,,$$

$$N_{aBR}=0\,,$$

where n_c is the number of unit cells. The factor 4 indicates that each NH_4^+ ion contains four protons which

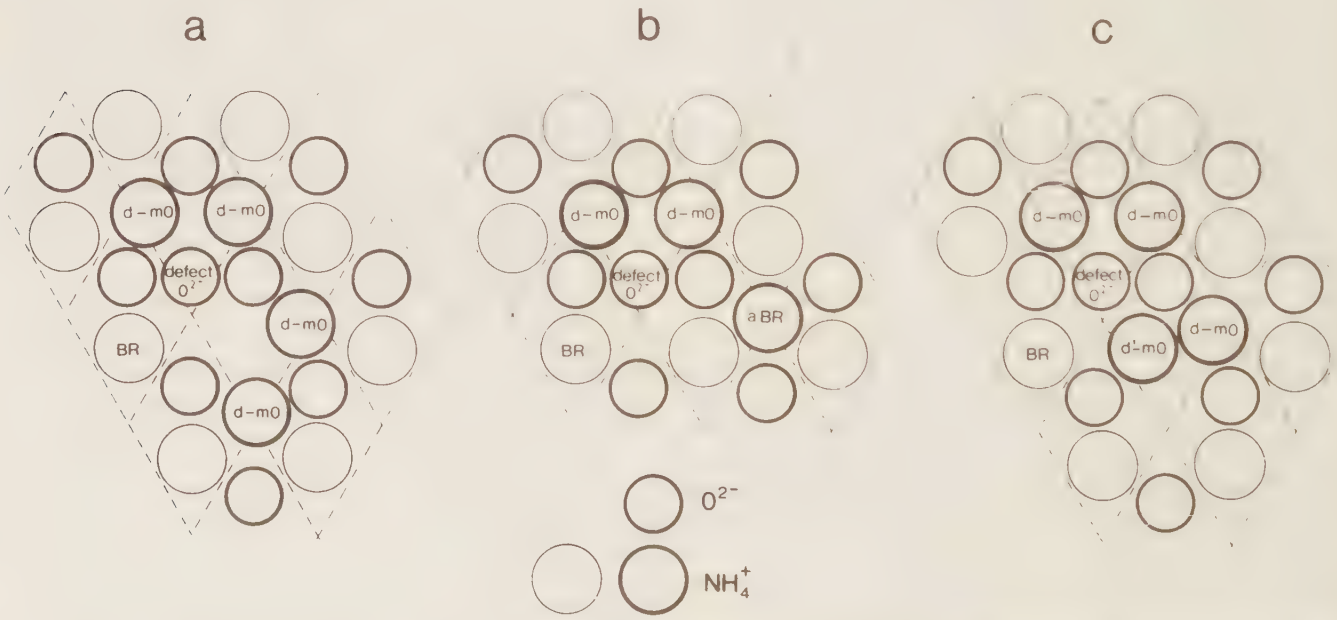

FIG. 3. Possible defect structures with "relaxed" mO ions. The size of the circles approximately reproduces the ionic radii. Ammonium ions in "normal" BR sites are represented by thin circles. Ammonium ions in "defect" sites are represented by strong circles. (a) Two pairs of mO ions displaced from mO towards aBR. (b) The mO ions are displaced from mO towards aBR positions, one ion sitting in aBR. (c) Three mO ions displaced from mO towards aBR plus one ion (d'mO) displaced from mO towards BR. Only cases (a) and (b) are compatible with x-ray studies.

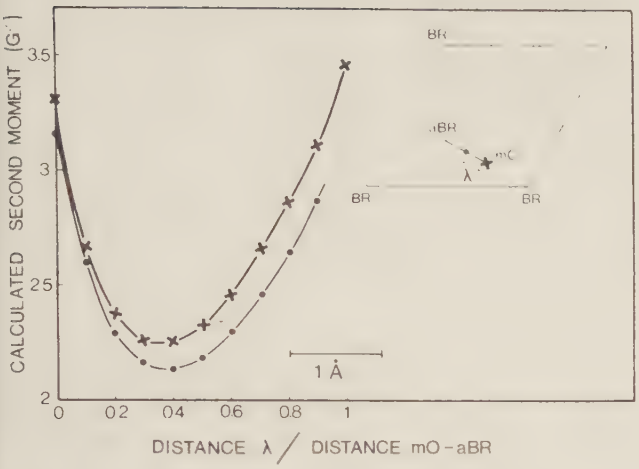

FIG. 4. Variation of the calculated second moment M_S as a function of the distance between the dmO ion and the true mO site for defect 3(a). Crosses give the second moment values when the BR ions occupy the high-symmetry crystallographic sites as shown in Fig. 3(a). Full circles give the second moment values when the BR ions are displaced by 0.13 Å towards mO sites as shown in Fig. 5.

are supposed to sit at the center of the ion.

In case 2(b), the number of protons is

$$N_{BR} = 4 \times 0.85 \times n_c ,$$

$$N_{mO} = 4 \times 0.3 \times n_c ,$$

$$N_{aBR} = 4 \times 0.15 \times n_c .$$

At low temperatures, we propose that only BR ions rotate, so that $N = N_{BR}$, while, in the high temperature regime, $N = N_{BR} + N_{mO} + N_{aBR} = 5.2\, n_c$.

For low temperatures, we can then write

$$\Sigma^1 = 4N_{BR}\,\bar{\Sigma}^1_{BR} ,$$

$$\Sigma^2 = 4N_{BR}\,\bar{\Sigma}^2_{BR} ,$$

$$\Sigma^3 = 4N_{BR}\,\bar{\Sigma}^3_{BR} ,$$

where $\bar{\Sigma}^1_{BR}$, $\bar{\Sigma}^2_{BR}$, and $\bar{\Sigma}^3_{BR}$ are the averages over the different environments for a BR ion found in Fig. 2. The factor 4 stands for four protons assumed to be at the center of each neighboring ion. With this notation, $\bar{\Sigma}$ is the average of the sum of r^{-6}. For example, in a stoichiometric compound, neglecting second neighbors, we would have $\bar{\Sigma}^1_{BR} = 6a^{-6}$.

At high temperatures, it holds

$$\Sigma^1 = 4N_{BR}\,\bar{\Sigma}^1_{BR} + 4N_{mO}\,\bar{\Sigma}^1_{mO} + 4N_{aBR}\,\bar{\Sigma}^1_{aBR} ,$$

$$\Sigma^2 = 0 ,$$

$$\Sigma^3 = 4N_{BR}\,\bar{\Sigma}^3_{BR} + 4N_{mO}\,\bar{\Sigma}^3_{mO} + 4N_{aBR}\,\bar{\Sigma}^3_{aBR} ,$$

where $\bar{\Sigma}^1_{mO}$, $\bar{\Sigma}^1_{aBR}$, $\bar{\Sigma}^3_{mO}$, and $\bar{\Sigma}^3_{aBR}$ are the averages over the different ionic environments for a given site found in Fig. 2.

The results of the computation are presented in Tables I and II. They have been obtained with the values $a = 5.59$ Å and $c = 22.81$ Å for the crystal parameters.[6] The summation has been performed up to a 10 Å distance. For comparison, we give the calculated second moment of the stoichiometric compound ($x = 0$), where all the ions sit in the BR sites and all protons are alike at all temperatures. We give also the values calculated for a fictitious "mean" crystal of composition $x = 0.3$. In this mean crystal, the conduction plane is assumed to be hexagonal as in the stoichiometric material, but with a lattice parameter scaled to keep the density of NH_4^+ ions the same as in the real material.

One sees that the values obtained for defects 2(a) and 2(b) are much larger than the experimental values. Even if we take care of the possible corrections due to the true geometry of the ion [this is made in Sec. IV for the defect 3(a)], one finds that the experiment is not compatible with the existence of defect 2(a) or defect 2(b).

So far we have considered only defects made of ions in the classical high symmetry positions. This is unrealistic for mO pairs because of the size of the NH_4^+ cation. We therefore consider now "relaxed" defects in which the mO ions sit, in fact, on mO–aBR or mO–BR lines. For steric and electrostatic considerations, only three defects are conceivable. They are shown in Fig. 3. In case 3(a), the defect is made of two pairs of ions between mO and aBR sites. In case 3(b), the defect consists of one ion in a true aBR site plus a pair of ions on mO–aBR lines, and in case 3(c) three mO ions are displaced towards the aBR position and one mO ion is displaced towards the BR position. We then have to find among these defects those which are compatible with the x-ray results of Colomban *et al.*[6] and with our NMR results. Since the evidence from x-ray that the mO–BR line is free from electronic density excludes defect 3(c), only second moment calculations for defects 3(a) and 3(b) have been performed.

One should emphasize that, due to the r^{-6} dependence, the second moment values vary rapidly with the distance. This is illustrated in Fig. 4, where the variation of M_S in case 3(a) is drawn as a function of the displacement from the true mO position. The values given

TABLE I. Theoretical values of the second moment $M_N(G^2)$ in the low temperature regime [see expression (3)].

	Stoichiometric material	Mean crystal	Figure 2(a) defect	Figure 2(b) defect	Figure 3(a) defect	Figure 3(b) defect
$m_{H,like}$	0.38	0.80	0.30	0.33	0.30	0.33
$m_{H,unlike}$	0	0	0.14	0.45	0.26	0.56
m_{Al}	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92
$M_{N,th}$	1.30	1.72	1.36	1.70	1.48	1.81

TABLE II. Theoretical values of the second moment $M_S(G^2)$ in the high temperature regime [see expression (3)].

	Stoichiometric material	Mean crystal	Figure 2(a) defect	Figure 2(b) defect	Figure 3(a) defect	Figure 3(b) defect
$m_{H,like}$	0.38	0.80	2.30	2.34	1.28	1.74
$m_{H,unlike}$	0	0	0	0	0	0
m_{Al}	0.92	0.92	1.02	0.98	0.99	0.94
$M_{S,th}$	1.30	1.72	3.32	3.32	2.27	2.68

in Tables I and II for the defects 3(a) and 3(b) correspond to the minimum of this variation. The computed values are significantly larger than the experimental values even if one considers the ions sitting at the position which gives the smallest second moment. This is especially true for defect 3(b) for which both M_N and M_S are incompatible with the experiment. We have considered also the possible influence of the so-called Frenkel defect in which two Al^{3+} ions are situated above and below the interstitial defect O^{2-} ion[3], but we have found that this has a negligible contribution in all cases. We believe that the difference between experiment and theory is sufficient to exclude defect 3(b). Therefore, we choose the defect 3(a) as the real defect. In this case, $M_{N,th} = 1.48\ G^2$ is comparable with $M_{N,expt} = 1.36 \pm 0.10\ G^2$ and $M_{S,th} = 2.27\ G^2$ with $M_{S,expt} = 1.93 \pm 0.10\ G^2$.

One could consider that this is a sufficient evidence for the existence of defect 3(a). However, since the Van Vleck theory of second moments due to dipole interaction is very accurate, we believe that the difference of $0.34\ G^2$ between the calculated and experimental values of M_S is significant. This difference has to be explained. In the next section, it is shown that it can be indeed quantitatively explained if one considers all the details of the geometry of the ions in their environment.

IV. EXACT GEOMETRY OF THE DEFECT

The next two refinements that are considered are first, the effect of the slight off-centering of the BR ions found in the x-ray studies[6] and second, the effect of the finite size of the NH_4^+ ion.

We first examine the effect of the 0.13 Å displacement of the NH_4^+ BR ions towards mO found in the x-ray studies. The displaced N atom is found statistically distributed in the three BR–mO directions.[6] Knowing the approximate defect structure 3(a), it is now possible to guess the true direction of the displacement of each of the NH_4^+ BR ions participating to the defect. We assume that the off-centering of the BR ions is the consequence of a mechanical relaxation due to an electrostatic repulsion with excess mO ions. This gives us a unique choice illustrated in Fig. 5 for the position of the center of each BR ion. From then, it is possible to calculate again the second moment as a function of the displacement of the mO ions. The result is shown in Fig. 4. The position of the minimum is only slightly changed, but the high temperature second moment value M_S at the minimum drops by $0.12\ G^2$. This variation comes from the proton–proton contribution mainly, the effect of the displacement on the ^1H–^{27}Al contribution being negligible.

So far, the four protons of the NH_4^+ ion were assumed to be located at the center of the ion. The ammonium ion is a tetrahedron with a N–H distance of 1 Å and with well-defined orientations even while rapidly reorientating. Then, if one considers a pair of neighboring NH_4^+ ions, the $4 \times 4 = 16$ proton–proton interactions should not be taken as equal. There are two cases: if the ions are static, one must take the sum of the 16 proton–proton pair contributions to the second moment

$$\sum_{i,j=1,2,3,4} \frac{(1-3\cos^2\theta_{ij})^2}{d_{ij}^6} \quad . \tag{7}$$

This quantity is larger than its approximate value $16\ d^{-6}$, where d is the N–N distance. Whenever the ions are rapidly reorientating, the dipole–dipole interaction must be averaged.[17] In that case, the above expression should be replaced by

$$\frac{1}{16}\left(\sum_{i,j=1,2,3,4} \frac{1-3\cos^2\theta_{ij}}{d_{ij}^3}\right)^2 \quad . \tag{8}$$

This value can be smaller or greater than $16\ d^{-6}$ depending on the relative orientations of the two tetrahedra.

FIG. 5. Effect of mechanical relaxation of the BR ions in defect 3(a). The arrows represent the displacement of the center of the ions from the ideal BR sites towards mO sites.

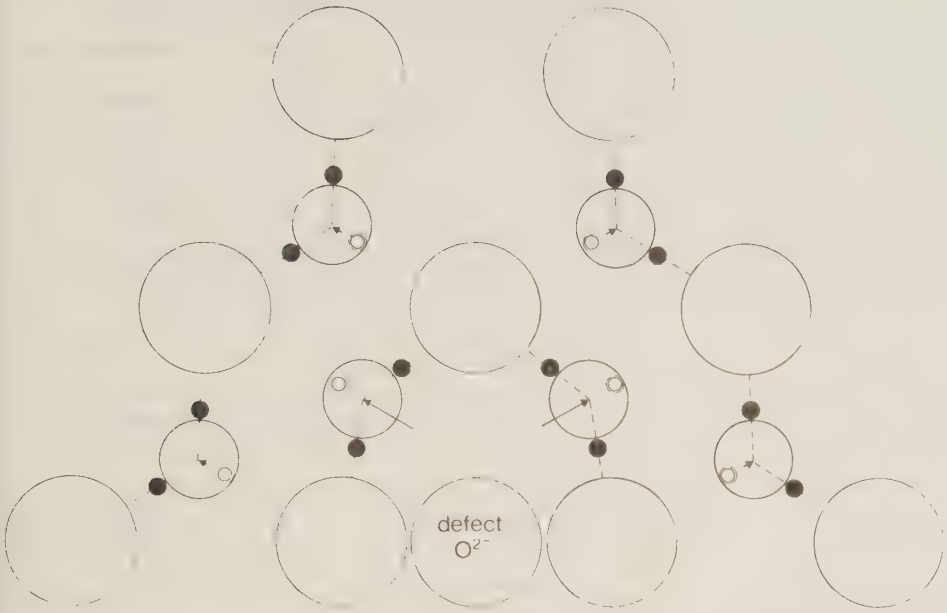

FIG. 6. Enlargement of the upper part of Fig. 5 to show the exact positions of the protons. All ions are taken in the Colomban *et al.* orientation with two protons in the conduction plane (full small circles) for hydrogen bonding with the nearest O(5) oxygens. Open small circles are the projection of the two out-of-plane protons. Large circles represent O(5) atoms. Long arrows represent the displacements of the center of the mO ions from mO towards aBR. Short arrows represent the displacements of the center of the BR ions from BR towards mO.

The magnitude of this effect can be large. For example, with a N–N distance of 4 Å, this sum can vary by a factor of 2 between specific orientations. A similar calculation must be made for the $^1H-^{27}Al$ interaction. In that case, the correct expression is

$$\left(\sum_{i=1,2,3,4} \frac{1-3\cos^2\theta_i}{d_i^3}\right)^2 \tag{9}$$

instead of $4d^{-6}(1-3\cos^2\theta)^2$. The value of the sums (8) and (9) depends on the relative orientations of the stable positions of the NH_4^+ ions and of their orientation with respect to the magnetic field.

For mO ions, we have chosen the orientation proposed by Colomban *et al.* in which two hydrogen atoms lay in the conduction plane.[6] This orientation is favored by hydrogen bonding and this allows us to determine completely the position of a d-mO NH_4^+ tetrahedron once the direction of the displacement of the center of the ion is fixed as in the defect 3(a). This is shown in Fig. 6.

For BR ions, two different kinds of orientations have been proposed in the past. From the NMR study of the rotational tunneling at liquid helium temperature, Gourier and Sapoval (GS) deduced that these ions have a C_2 axis parallel to the crystal c axis.[8] From infrared and Raman studies, Colomban, Boilot, Kahn, and Lucazeau (CBKL) found that both BR and mO ions have two hydrogens in the conduction plane at room temperature.[6] Theoretical calculations by Bates *et al.* favor this last orientation.[7] For either of these orientations, the proton positions for each BR ion can be found by considering the crystal field symmetry. Since the center of the ion is shifted towards mO, the site has only one vertical plane of symmetry. This plane must also be a plane of symmetry for the NH_4^+ tetrahedra. In the GS case, the BR ions can have only two positions, equivalent by symmetry around the conduction plane and also equivalent for our calculations. In the CBKL case, there is only one position, which is favored by hydrogen bonding with the O(5) atoms. It is shown in Fig. 6.

We have recalculated the second moment M_S using sums (8) and (9) in the two cases. This correction needs in fact to be made only for first neighbors. The dmO–dmO contribution is found to increase by a factor of 1.45 while the dmO–BR contribution is lowered by a factor 0.75 for the CBKL orientation and by a factor of 0.84 for the GS orientation. The H–H contribution is found to decrease by 0.13 G^2 in the CBKL case and by 0.08 G^2 in the GS case. For the $^1H-^{27}Al$ contribution, we find decreases of 0.06 G^2 and 0.03 G^2, respectively.

The final theoretical values for M_S are 1.96 and 2.04 G^2 for the CBKL and GS orientation, respectively. For M_N, similar corrections give 1.35 and 1.43 G^2. For both orientations, the agreement between the second moments calculated for the defect 3(a) and the experimental second moments is excellent.

V. CONCLUSION

Two facts have been neglected which require comments. First, the ratio of the number of BR ions to the number of mO ions in defect 3(a) is larger than the aver age value corresponding to the composition $x=0.3$. In other words, it is not possible to construct a conduction plane compatible with our stoichiometry by a simple juxtaposition of defects 3(a). Defects must overlap, with some of the BR ions participating to two defects. This effect tends to increase the second moment. We have estimated that for M_S, this increase is of the order of 0.1 G^2. Secondly, the crystal is not perfectly exchanged. The 2% of remaining Na^+ ions probably occupy mO sites since they are smaller than NH_4^+ ions.[18] We have calculated that this would decrease M_S by about 0.05 G^2. Therefore, these two effects nearly compensate.

We can then conclude that the agreement between our calculation and the experiment is corroborating the ex-

istence of the defect 3(a) with displaced mO ions (by 1.1 Å from mO towards aBR) and displaced BR ions (by 0.13 Å towards mO as shown in Fig. 5). The overall agreement is slightly better when BR ions are taken in the CBKL orientation as shown in Fig. 6, but present results do not permit to eliminate the orientation proposed by Gourier and Sapoval.

We find it remarkable that such a detailed picture of a complex disordered medium can be discussed starting from a measure of the second moment of a NMR line.

ACKNOWLEDGMENTS

We are grateful to Dr. Jean-Pierre Boilot and Dr. Philippe Colomban for helpful discussions.

[1]A large number of references on the subject can be found in the proceedings of the last conferences on Fast Ion Transport held in Lake Geneva (1979), Tokyo (1980), and Gatlinburg (1981) and published respectively in: *Fast Ion Transport in Solids*, edited by P. Vashishta, J. N. Mundy, and G. K. Shenoy (North-Holland, Amsterdam, 1979); Solid State Ionics 3, 4, (1981); Solid State Ionics 5 (1981).
[2]D. Wolf, J. Phys. Chem. Solids 40, 757 (1979).
[3]W. L. Roth, F. Reidinger, and S. La Placa, in *Superionic Conductors*, edited by G. D. Mahan and W. L. Roth (Plenum, New York, 1976), p. 223.
[4]M. S. Whittingham and R. A. Huggins, J. Electrochem. Soc. 118, 1 (1971).
[5]J. C. Wang, N. Gaffari, and Sang-il Choi, J. Chem. Phys. 63, 772 (1975).
[6]Ph. Colomban, J. P. Boilot, A. Kahn, and G. Lucazeau, Nouv. J. Chim. 2, 21 (1978).
[7]J. B. Bates, T. Kaneda, J. C. Wang, and H. Engstrom, J. Chem. Phys. 73, 1503 (1980).
[8]D. Gourier and B. Sapoval, J. Phys. C 12, 3587 (1979).
[9]R. C. T. Slade, P. F. Fridd, T. K. Halstead, and P. McGeehin, J. Solid State Chem. 32, 87 (1980).
[10]A. R. Ochadlick Jr., H. S. Story, and G. C. Farrington, Solid State Ionics 3, 4, 79 (1981).
[11]For a review of the effects of molecular tunneling on NMR absorption, see M. M. Pintar in NMR *Basic Principles and Progress*, edited by M. M. Pintar (Springer, Berlin, 1976), Vol. 13, p. 125.
[12]H. Arribart, H. Carlos, and B. Sapoval (to be published).
[13]R. Bersohn and H. Gutowsky, J. Chem. Phys. 22, 651 (1954).
[14]G. Collin, Ph. Colomban, J. P. Boilot, and R. Comes, in *Fast Ion Transport in Solids*, edited by P. Vashishta, J. N. Mundy, and G. K. Shenoy (North-Holland, Amsterdam, 1979), p. 309.
[15]E. R. Andrew, Phys. Rev. 91, 425 (1953).
[16]J. Itoh, R. Kusaka, and Y. Saito, J. Phys. Soc. Jpn. 17, 463 (1962).
[17]A. Abragam, in *The Principles of Nuclear Magnetism* (Oxford University, Oxford, 1961).
[18]J. P. Boilot, Ph. Colomban, J. Théry, G. Collin, and R. Comés, J. Phys. (Paris) 39-C2, 204 (1978).

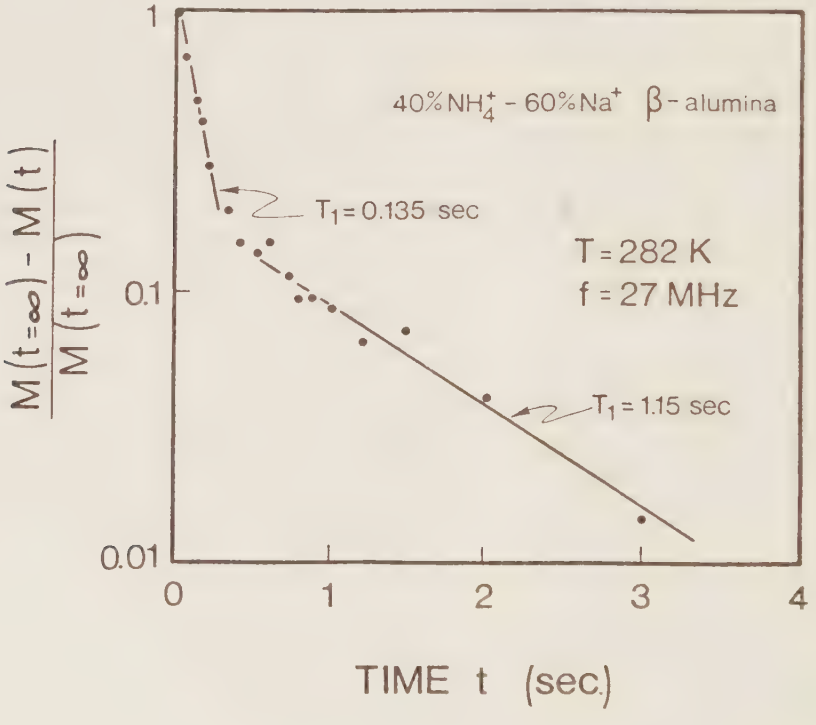

Figure I.16 Retour à l'équilibre de la composante longitudinale de l'aimantation dans l'échantillon mixte, à 282 K.

2.La relaxation spin-réseau due à la rotation des ions mO.

Le pic de relaxation spin-réseau visible entre 150 et 300 K sur la figure I.3 est dû à la rotation des ions mO, qui se produit à plus haute température que celle des ions BR. Bien que d'une amplitude beaucoup plus faible que dans l'échantillon complètement échangé à l'ammonium, ce pic existe également dans l'échantillon mixte. Ceci indique la présence dans cet échantillon d'une faible concentration d'ions mO, que nous avons négligé jusqu'ici. Sa relaxation est d'autre part très nettement non exponentielle comme le montre la figure I.16 : elle est gouvernée par deux constantes de temps très différentes, ce qui indique une inhomogénéité du cristal. (C'est la constante de temps rapide que nous avons porté sur la figure I.3). L'ensemble de ces résultats obtenus dans l'échantillon mixte peut s'interpréter de façon simple en supposant que dans certaines régions de l'échantillon (domaines A) les ions ammonium occupent seulement des sites BR et que dans d'autres régions (domaines B) une proportion λ d'entre eux occupent des sites mO. Nous supposons que la diffusion de spin permet à la rotation des ions mO de relaxer rapidement les protons appartenant aux ions BR des domaines B, alors que les protons appartenant aux ions BR des domaines A relaxent lentement puisque la rotation de ces ions n'est plus un mécanisme efficace au-dessus de 200 K. La valeur de λ s'obtient alors en comparant les valeurs des minimum de T_1 obtenus dans les deux échantillons pour une même fréquence de travail. Nous obtenons $\lambda = 1/11$. D'autre part, la proportion μ d'ions ammonium appartenant à des domaines A s'obtient à partir de l'extrapolation à $t = 0$ de la composante lente de relaxation de la figure I.15 ; nous obtenons $\mu = 20$ % . Le pourcentage global d'ions ammonium occupant des sites mO dans l'échantillon mixte est donné par $\lambda(1-\mu) = 7$% . Cette faible valeur explique que nous n'avons décelé le signal large dû à ces ions ni à 4.2 K, ni entre 77 et 140 K.

Sur aucune des courbes de la figure I.3 le pic de relaxation dû à la rotation des ions mO n'émerge suffisamment pour pouvoir mesurer directement l'énergie d'activation du mouvement à partir de la pente de $\log(T_1)$ en fonction de $1/T$. Une estimation de cette énergie E_R et du terme préexponentiel τ_0 définis par l'expression (20) peut cependant être obtenue en écrivant que la relation $\omega_0\tau \sim 1$ est vérifiée à la température du minimum de T_1 pour chacune des deux fréquences de travail. Nous obtenons ainsi $0.25\ eV < E_R < 0.35\ eV$ et $1.10^{-13}\ sec < \tau_0 < 1.10^{-15}\ sec$. Ces ordres de grandeur sont tout à fait typiques d'un ion ammonium dont les rotations sont moyennement gênées.

A partir de ces valeurs, la température théorique du rétrécissement par la rotation de la raie large due aux ions mO s'obtient en écrivant qu'à cette température la condition $\tau^2\langle\Delta\omega^2\rangle = 1$ est vérifiée, $\langle\Delta\omega^2\rangle$ étant le second moment réseau-rigide de cette raie, égal à $32\ G^2$ (cf. article ci-dessus). Ceci donne $160\ K < T < 175\ K$, fourchette en bon accord avec l'observation expérimentale d'un rétrécissement commençant aux alentours de 150 K.

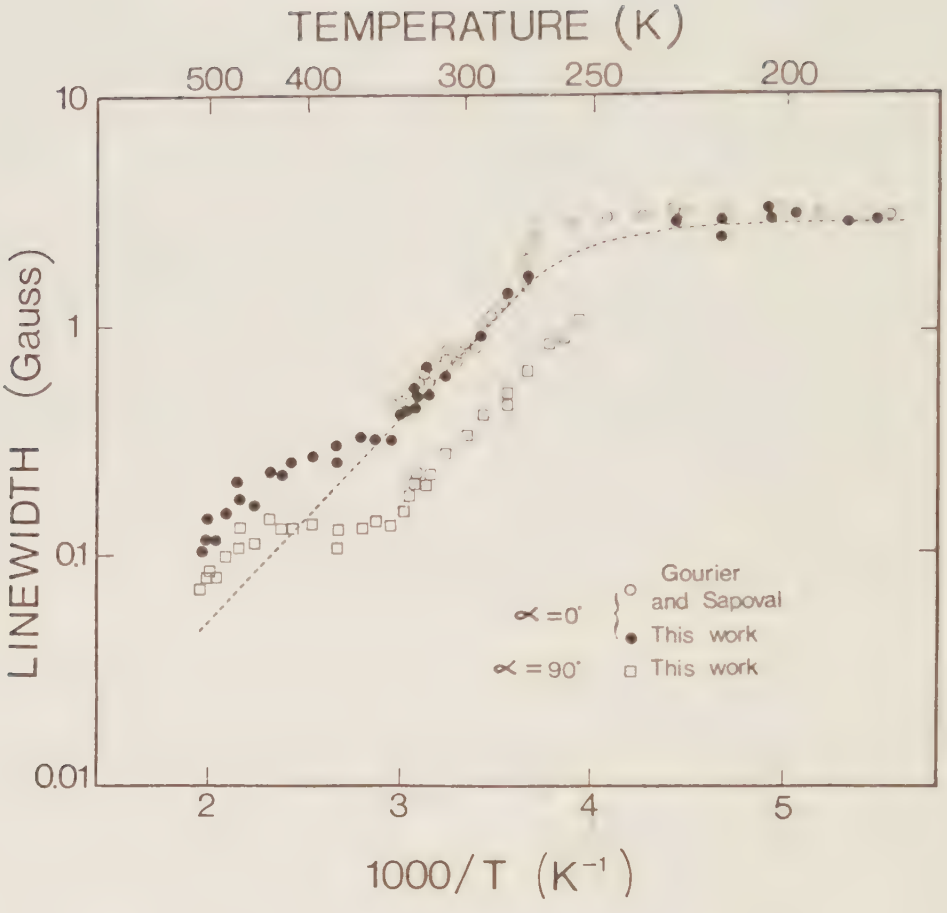

Figure I.17 Variation de la largeur de raie en fonction de la température entre 180 et 530 K dans l'échantillon complétement échangé à l'ammonium et pour deux valeurs de l'angle α entre le champ magnétique extérieur et la normale au plan de conduction. La courbe en trait interrompu représente la variation théorique calculée dans l'hypothèse d'un mouvement d'ion unidimensionnel (cf. fig. I.20), à partir des mesures de conductivité ionique de Radzilowski.[9]

IV.LA DIFFUSION DES IONS AMMONIUM. L'ALUMINE -β A L'AMMONIUM EST-IL UN CONDUCTEUR IONIQUE UNIDIMENSIONNEL ?

Les phénomènes étudiés jusqu'ici, dûs aux rotations - quantique et classique - des ions dans les différents sites, n'étaient pas directement liés aux propriétés de conduction ionique du matériau. A 180 K, ces rotations sont devenues suffisamment rapides pour moyenner à zéro les interactions intramoléculaires et la forme de la raie de résonance est gouvernée par les seules interactions intermoléculaires. Celles-ci ne peuvent être moyennées que par des mouvements de translation et c'est donc à la diffusion ionique que nous devons attribuer le rétrécissement de la raie qui se produit au-dessus de 250 K et dont l'étude fait l'objet de cette section. Nous avons étudié expérimentalement la dépendance en température et la dépendance angulaire de la largeur de raie dans ce régime (cf. § 1); nous montrons que les ions ammonium diffusent dans l'alumine -β comme dans un milieu unidimensionnel (cf. § 2). Nous proposons dans le paragraphe 3 un modèle de conduction qui permet d'expliquer ce résultat, a priori choquant puisque l'alumine -β est précisément bien connu pour sa structure bidimensionnelle. Nous concluerons que, si à longue distance la diffusion est bien bidimensionnelle, elle présente à courte distance un caractère unidimensionnel bien marqué car les ions ne peuvent se déplacer que le long des lignes frontière entre les défauts liés à la non-stoechiométrie étudiés dans la section III.

1.Résultats expérimentaux

La figure I.17 représente l'évolution de la largeur de raie δH entre 200 K et 530 K, température à laquelle de l'ammoniac commence à se libérer du cristal. Le rétrécissement dû à la diffusion ionique commence aux alentours de 250 K. Son comportement est assez complexe; nous décrivons ici celui observé quand le champ magnétique est perpendiculaire au plan de conduction. Dans un premier temps, δH diminue rapidement de 2.8 G à environ 1.5 G ; puis entre 270 et 350 K le rétrécissement se fait avec une énergie d'activation d'environ 0.17 eV. La largeur de raie observe ensuite un palier jusqu'à environ 430 K, température à laquelle elle recommence à diminuer rapidement. Nos résultats sont dans les grandes lignes compatibles avec ceux obtenus par Ochadlick et al. sur monocristal[23] et par Slade et al. sur un échantillon en poudre[24]. En particulier, le palier observé entre 350 et 430 K semble également présent sur les mesures de Ochadlick et al.[23], ce qui indique un effet intrinsèque. La valeur de l'énergie d'activation mesurée par RMN, $E_{RMN} = 0.17$ eV, est très différente de celle mesurée par conductivité: $E_\sigma \simeq 0.5$ eV[5,9,10]. Nous avons indiqué dans l'introduction générale que différentes interprétations pouvaient être envisagées pour ce genre de désaccord que l'on rencontre assez fréquemment dans les superconducteurs ioniques (cf. réf. 0.29). Nous montrerons dans le paragraphe suivant qu'en l'occurence, le rapport environ égal à trois entre E_σ et E_{RMN} peut s'interpréter par l'effet d'une diffusion unidimensionnelle.

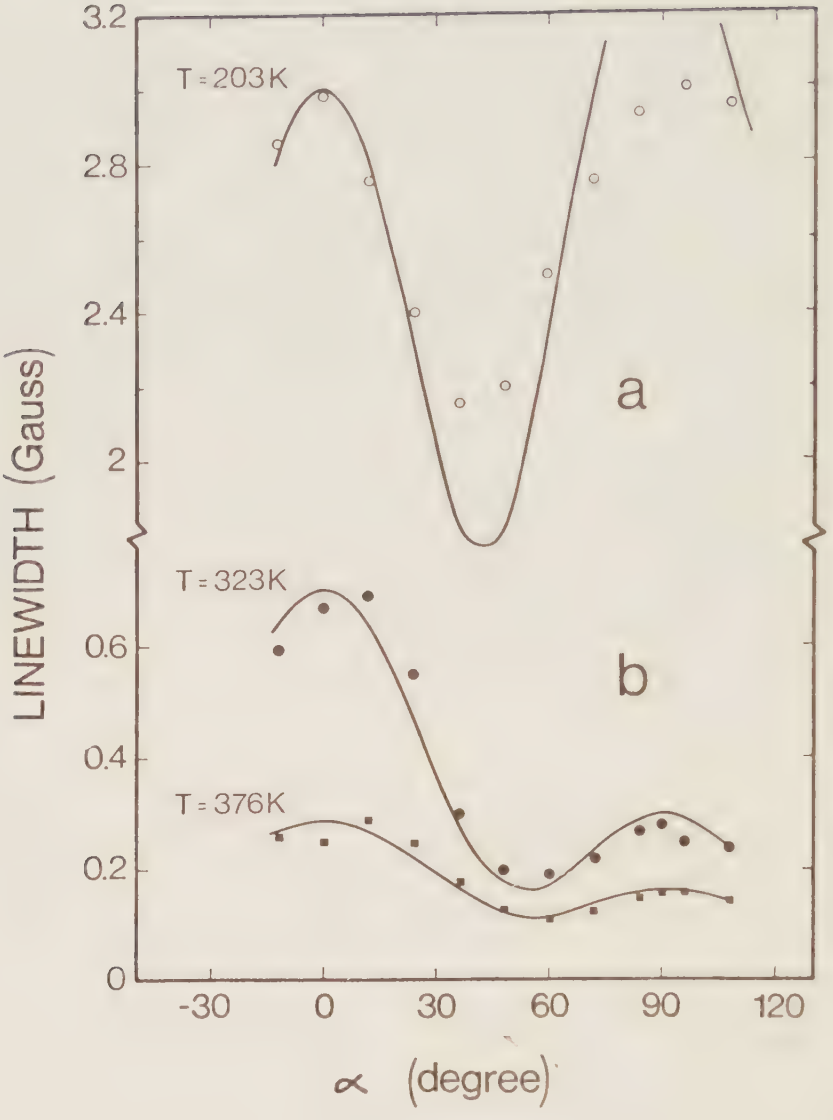

Figure I.18 Dépendance angulaire de la largeur de raie dans l'échantillon complétement échangé.
a) régime réseau-rigide. La courbe est calculée à partir de l'expression (36) pour le second moment en supposant que la raie est gaussienne.
b) régime de rétrécissement par le mouvement. Les courbes représentent les meilleurs accords avec la loi (44), qui sont obtenus pour des valeurs des paramètres k_1 et k_2 telles que $k_2 = 4k_1$.

La dépendance angulaire de δH diffère notablement de part et d'autre de 250 K : voir fig. I.18. A basse température, elle est due à la bidimensionnalité structurale du matériau. Nous l'interpréterons dans le paragraphe suivant. Dans le régime de rétrécissement par la diffusion, Ochadlick et al. ont proposé de la décrire par la loi suivante (α désigne l'angle entre le champ magnétique extérieur et la normale au plan de conduction) :[23]

$$\delta H = a(1 - 3\cos^2\alpha)^2 + b \qquad (25)$$

qui est à rapprocher de la loi :

$$\delta H = A(1 - 3\cos^2\alpha)^2 \qquad (26)$$

calculée par Avogadro et Villa dans le cas d'une diffusion dans un milieu parfaitement bidimensionnel.[25] Le fait que, à cause des interactions entre les protons et les noyaux d'aluminium des blocs spinelle, le système de spins n'est qu'imparfaitement bidimensionnel ne suffit pas à expliquer le désaccord entre la dépendance angulaire expérimentale et celle exprimée par la loi (26). Nous verrons dans le paragraphe suivant que ce désaccord indique que la diffusion ionique n'est pas isotrope dans le plan de conduction mais possède un comportement unidimensionnel.

2. Interprétation

(Nous aurons fréquemment recours dans ce paragraphe aux rappels sur le rétrécissement par le mouvement présentés dans le paragraphe II.2a de l'Introduction, pages 19 et suivantes).

a. Variation de la largeur de raie en fonction de la température

Nous avons dans le paragraphe II.2.a de l'introduction reproduit la théorie usuelle du rétrécissement par le mouvement qui aboutit au résultat classique donné par la formule (16) page 22 exprimant que la largeur de raie est proportionnelle au temps de corrélation τ_c quand celui-ci est suffisamment court pour que la condition $\langle\Delta\omega^2\rangle\tau_c^2 \ll 1$ soit vérifiée. Ce résultat prévoit donc que le rétrécissement de la raie de résonance s'effectue avec la même énergie d'activation que celle mesurée par conductivité. Il existe un point délicat dans cette théorie, qui consiste à supposer que l'intégrale $\int_0^\infty g(\tau)\,d\tau$, qui intervient dans l'expression (13) page 22 converge, $g(\tau)$ étant la fonction de corrélation du champ local. Nous allons voir que cette hypothèse est en général valide quand la diffusion se fait à trois dimensions, mais qu'elle est en général fausse quand la diffusion se fait à une ou à deux dimensions. Pour surmonter cette difficulté, nous proposerons un traitement direct du problème de la dépendance en température de la largeur de raie dans le cas général d'une diffusion dans un milieu de dimension d. Nos résultats seront en bon accord avec ceux de la théorie autoconsistante de Richards[26]. Nous montrerons en

particulier que pour un milieu unidimensionnel l'énergie d'activation mesurée à partir du rétrécissement de la raie de RMN est une énergie d'activation apparente, égale au tiers de la véritable énergie d'activation du mouvement.

Notre démarche est la suivante. Nous commençons par choisir pour la fonction de corrélation $g(\tau)$ une expression qui vérifie les comportements asymptotiques que l'on peut calculer dans un milieu de dimension d. Puis, pour une valeur donnée du temps caractéristique du mouvement τ_c, nous utilisons la formule (9) de la page 21 pour calculer la fonction de précession libre $f(t)$. Par transformation de Fourier numérique, nous obtenons le spectre d'absorption $h(\omega-\omega_0)$ dont nous calculons la dérivée. Sur ce spectre simulé, il ne reste plus qu'à mesurer la largeur de raie pic à pic. En répétant l'opération pour plusieurs valeurs de τ_c, nous pouvons ainsi tracer la courbe théorique de δH en fonction de τ_c. La variation de δH en fonction de la température en découle si on suppose que τ_c suit une loi d'Arrhenius.

Choix de la fonction de corrélation du champ local

Pour les temps courts devant τ_c, nous savons (voir expression (10b) page 21) que $g(\tau)$ tend vers $g(0) = \langle\Delta\omega^2\rangle$. Ici et dans la suite, nous oublions les interactions intramoléculaires, moyennées par les rotations, et $\langle\Delta\omega^2\rangle$ désigne le second moment intermoléculaire mesuré entre 180 et 230 K avant que l'effet de la diffusion sur le signal de résonance se fasse sentir.

La forme du comportement asymptotique de $g(\tau)$ pour les temps longs peut s'obtenir à partir de l'équation de la diffusion dans un milieu continu :

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\vec{r}-\vec{r}_0,t) = D\,\Delta^2 P(\vec{r}-\vec{r}_0,t) \qquad (27)$$

où $P(\vec{r}-\vec{r}_0,t)$ est la probabilité conditionnelle de trouver en $\vec{r}$ à l'instant t la particule qui était en $\vec{r}_0$ au temps origine. Cette approche est correcte pour les temps longs pour lesquels la géométrie du réseau et la nature du mécanisme de diffusion n'interviennent pas. Le coefficient de diffusion D est relié au temps de correlation τ_c par

$$D = \alpha \frac{a^2}{\tau_c} \qquad (28)$$

où a est la longueur d'un saut élémentaire de l'ion et α une constante de l'ordre de l'unité. La solution de l'équation (27) est donnée par :

$$P(\vec{r}-\vec{r}_0,t) = \left(\frac{1}{4\pi Dt}\right)^{d/2} \exp - \frac{(\vec{r}-\vec{r}_0)^2}{4Dt} \qquad (29)$$

où d est la dimensionnalité du milieu. Dans tous les modèles de relaxation par diffusion, $g(\tau)$ pour les temps longs est proportionnel à $P(\vec{r}-\vec{r}_0,\tau)$ et de (29) nous déduisons donc le comportement asymptotique

$g(\tau) \propto \tau^{-d/2}$, qui montre bien que $g(\tau)$ est intégrable pour d=3, mais pas pour d=2 et pour d=1. La forme de $g(\tau)$ que nous avons choisie respecte les deux comportements aux limites discutés ci-dessus : voir fig. I.19. On peut facilement montrer que dans un modèle de marche au

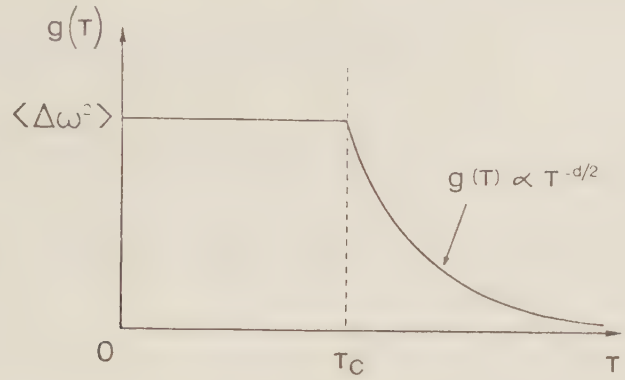

Figure I.19

hasard sur un réseau cubique (à 1, 2 et 3 dimensions) $g(\tau)$ s'approche très rapidement de son comportement asymptotique, ce qui justifie l'assimilation de $g(\tau)$ avec $\tau^{-d/2}$ à partir de $\tau = \tau_c$. A partir de cette fonction $g(\tau)$, il est facile en utilisant la formule (9) page 21 d'obtenir l'expression analytique de la fonction de précession libre f(t). Nous ne la reproduirons pas ici. Sa transformée de Fourier (en réalité la dérivée de cette transformée puisque notre but est de simuler un spectre de dérivée d'absorption) doit être calculer numériquement, ce que nous avons effectué en adaptant en langage Basic sur l'ordinateur Wang du laboratoire un algorithme de transformation de Fourier rapide (algorithme Cooley-Tukey).

Résultats

Nous avons porté sur la figure I.20 les valeurs des largeurs de raie mesurées sur les spectres simulés pour plusieurs valeurs du temps de corrélation τ_c et dans les trois cas d=3, d=2 et d=1. Pour un milieu tridimensionnel nous retrouvons le résultat de la théorie classique : $\delta H = \delta\omega/\gamma$ est proportionnel à τ_c et l'énergie d'activation mesurée par RMN est donc bien identique à l'énergie d'activation du mouvement. Pour un milieu bidimensionnel, la dépendance de $\log(\delta H)$ en fonction de $\log(\tau_c)$ n'est pas rigoureusement linéaire, mais la pente moyenne de cette courbe est néanmoins assimilable en première approximation à l'énergie d'activation du mouvement. Pour un milieu unidimensionnel, le comportement obtenu est profondément différent : δH varie comme $\tau_c^{1/3}$, ce qui signifie que l'énergie d'activation E_{NMR} n'est qu'une énergie d'activation apparente, égale au tiers de la véritable énergie d'activation du mouvement. En corollaire, le préfacteur τ_0 que l'on obtiendrait en écrivant que la condition $\langle\Delta\omega^2\rangle\tau_c^2 = 1$ est vérifiée à la température où commence le rétrécissement serait également apparent; on peut montrer que la valeur ainsi obtenue serait en général supérieur de plusieurs ordres de grandeur à la valeur véritable de τ_0. Ces résultats sont tous compatibles avec ceux obtenus, en utilisant une approche complétement différente, par Richards, qui le premier a émis

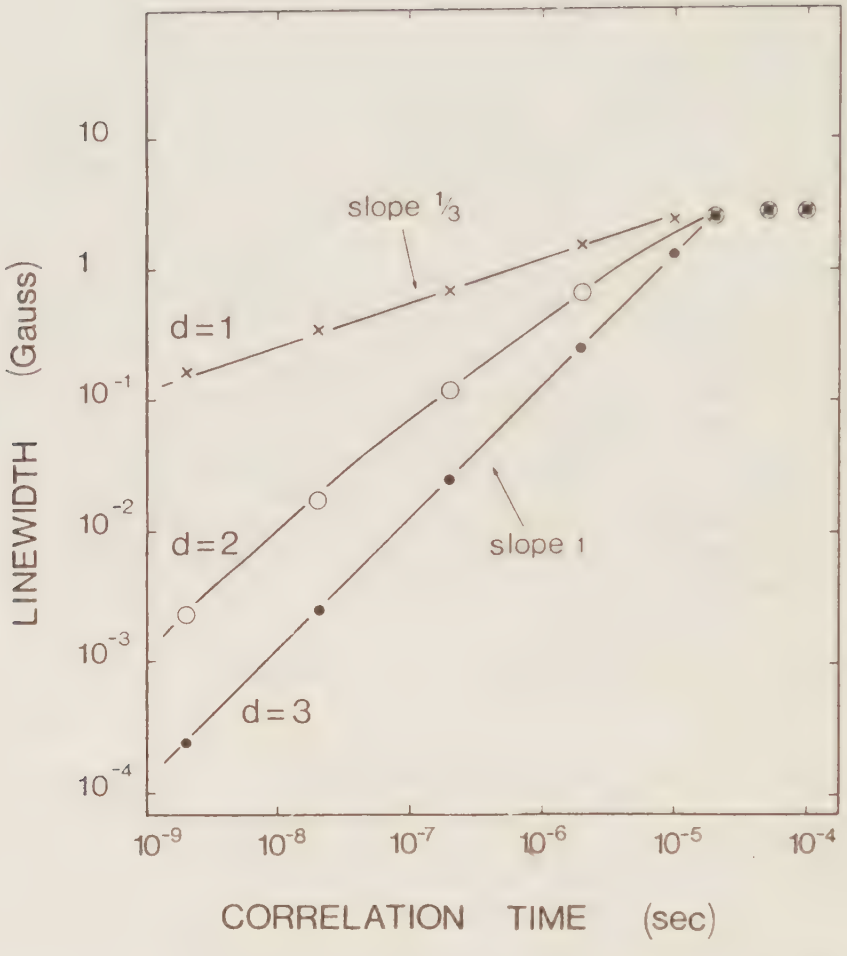

Figure I.20 Résultat des mesures de largeur de raie sur les spectres simulés à partir des fonctions de corrélation de la figure I.19, pour une diffusion dans un milieu de dimensionnalité d égale à 1, 2 et 3. Dans les trois cas le second moment en réseau-rigide a été choisi égal à celui mesuré dans l'alumine -β à l'ammonium, soit 1.9 G^2.

l'idée que les préfacteurs anormalement grands souvent obtenus par RMN pouvaient n'être qu'apparents si la conduction ionique était unidimensionnelle.[26]

Comparaison avec l'expérience

Grâce à la formule (22) page 25, il est possible d'obtenir à partir des mesures de conductivité la variation de τ_c en fonction de la température. Pour celà, nous avons utilisé les résultats expérimentaux de Radzilowski[9] et nous avons choisi comme valeurs de n et de a dans l'expression (22) les valeurs de la concentration totale en ions ammonium et de la longueur d'un segment du réseau en nid d'abeille. En utilisant les résultats ci-dessus sur la variation de δH en fonction de τ_c il est alors possible d'obtenir la variation théorique de δH en fonction de la température. Nous avons porté en trait interrompu sur la figure I.17 le résultat ainsi obtenu pour le cas d=1. L'accord avec les résultats expérimentaux dans la gamme de température 270-350 K est étonnament bon, ce qui signifie que l'énergie d'activation et le préfacteur déduits des mesures de conductivité sont compatibles avec les résultats expérimentaux de RMN si l'on fait l'hypothèse d'un mouvement d'ions unidimensionnel. Cette hypothèse étant a priori très surprenante et l'éventualité d'un autre type d'interprétation pour le désaccord entre E_{RMN} et E_σ n'étant pas à exclure, nous avons recherché dans la dépendance angulaire de la largeur de raie une confirmation ou une infirmation du caractère unidimensionnel de la conduction ionique.

b. Dépendance angulaire de la largeur de raie

Avogadro et Villa ont étudié expérimentalement la résonance magnétique des protons en présence de diffusion moléculaire dans le système bidimensionnel suivant[25]: un monocristal de graphite dont certains plans interlamellaires sont intercalés par des molécules HNO_3, mobiles au-dessus de 250 K. Pour interpréter leurs résultats, et en particulier les dépendances angulaires de la largeur de raie et du temps de relaxation T_1 dans le régime réseau -rigide et dans le régime de rétrécissement par le mouvement, ils ont calculé les fonctions de corrélation $G^{(n)}(t)$ dans le cas d'une diffusion isotrope dans le plan. Nous reproduisons ci-dessous leurs résultats en nous intéressant spécialement à la fonction $G^{(0)}(t)$ car c'est principalement d'elle que dépend la largeur de raie. Nous rappellons que $G^{(0)}(t)$ est la fonction de corrélation des fluctuations dans le temps de la fonction $F_{ij}^{(0)}(t)$ définie en toute généralité par l'expression (7a) page 20. Avogadro et Villa ont exprimé $F_{ij}^{(0)}(t)$ sous la forme suivante qui est mieux adaptée au cas d'un système de spins bidimensionnel:

$$F_{ij}^{(0)}(t) = r_{ij}^{-3} \left[1/2\ (1 - 3\cos^2\alpha) + 3/4\ \sin^2\alpha\ \exp(2i\phi_{ij})\right] \quad (30)$$

où ϕ_{ij} est l'angle entre la direction définie par les deux spins i et j et un axe de référence appartenant au plan. Le calcul de la fonction de

corrélation $G^{(0)}(t) = \langle F_{ij}^{(0)}(t) \; F_{ij}^{(0)}(0) \rangle$ donne (en supposant que le cristal est isotrope dans le plan, ce qui provoque l'annulation des termes rectangles) :

$$G^{(0)}(t) = \langle \Sigma_j r_{ij}^{-6} \rangle \left[1/4 \; (1 - 3\cos^2\alpha)^2 \; r(t) + 9/8 \; \sin^4\alpha \; a(t)\right] \quad (31)$$

avec

$$r(t) = \frac{R(t)}{R(0)} \quad (32)$$

et

$$a(t) = \frac{A(t)}{A(0)} \quad (33)$$

où R(t) et A(t) sont les fonctions de corrélation spatiales suivantes :

$$R(t) = \langle \sum_j r_{ij}^{-3}(t) \; r_{ij}^{-3}(0) \rangle \quad (34)$$

$$A(t) = \langle \sum_j r_{ij}^{-3}(t) \; r_{ij}^{-3}(0) \left[\exp(2i\phi_{ij}(t)) + \exp(-2i\phi_{ij}(0))\right]$$

$$\cdot \left[\exp(-2i\phi_{ij}(t)) + \exp(2i\phi_{ij}(0))\right] \rangle \quad (35)$$

Ces résultats permettent de prévoir la dépendance angulaire du second moment dans le régime réseau-rigide et la dépendance angulaire de la largeur de raie dans le régime de rétrécissement par le mouvement:

Dans le régime réseau-rigide, le second moment est donné par (cf.expression (10b) page 21) :

$$\langle \Delta\omega^2 \rangle = G^{(0)}(0) \quad \alpha \quad 1/4 \; (1 - 3\cos^2\alpha)^2 + 9/8 \; \sin^4\alpha \quad (36)$$

Dans le régime de rétrécissement par la diffusion, on écrirait pour un milieu tridimensionnel (cf. expression (18) page 22):

$$\delta H \quad \alpha \quad \frac{1}{T_2} \quad \alpha \quad J^{(0)}(0) \quad , \quad (37)$$

car les contributions des densités spectrales $J^{(1)}(\omega)$ et $J^{(2)}(\omega)$ dans l'expression (18) page 22 sont négligeables dans le régime adiabatique qui est celui du début du retrécissement. Nous avons vu que $J^{(0)}(0)$ n'a pas de sens pour un milieu bidimensionnel car $J^{(0)}(\omega)$ diverge quand ω tend vers zéro. Néanmoins, la dépendance angulaire de δH peut être assimilée à celle de $J^{(0)}(\omega)$ pour les petites valeurs de ω et donc à celle de $G^{(0)}(t)$ pour les grandes valeurs de t. Avogadro et Villa ont calculé les deux fonctions de corrélation r(t) et a(t) qui interviennent dans $G^{(0)}(t)$. De leur résultat, représenté sur la figure I.21, on retient essentiellement que la fonction a(t) décroit beaucoup

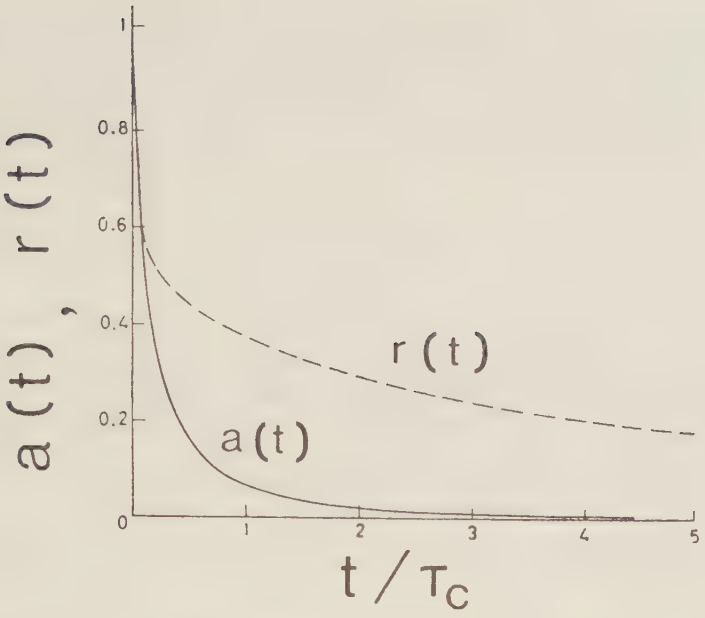

Figure I.21 Comportement des fonctions de corrélation spatiales a(t) et r(t) intervenant dans l'expression (31), d'après Avogadro et Villa[25]. Grâce à sa partie angulaire (cf. (33) et (35)), a(t) décroit beaucoup plus rapidement que r(t).

plus vite que la fonction r(t), les comportements asymptotiques étant respectivement en t^{-2} et en t^{-1}. Physiquement, ceci provient des termes en Φ_{ij} dans a(t) qui permettent à cette fonction d'être moyennée par les rotations des particules i et j l'une autour de l'autre au cours de la diffusion alors que l'éloignement des deux particules est une condition indispensable à la décroissance de la fonction r(t). Aux temps longs, a(t) devient donc rapidement négligeable devant r(t) et la dépendance angulaire de la largeur de raie est celle du facteur géométrique intervenant devant r(t) dans l'expression (31). On obtient bien ainsi la loi (26). Les résultats expérimentaux obtenus par Avogadro et Villa dans le graphite intercalé, qui présente un système de spins presque parfaitement bidimensionnel, vérifient parfaitement la relation (36) dans le régime réseau-rigide et la loi (26) dans le régime de rétrécissement par le mouvement.

Voyons maintenant s'il en est de même dans l'alumine -β à l'ammonium. Dans le régime réseau-rigide, nous n'avons pas de résultat expérimental sur la dépendance angulaire du second moment car la procédure de mesure du second moment est très fastidieuse (cf. article page). Pour comparer nos résultats expérimentaux sur la largeur de raie avec l'expression théorique (36) donnant le second moment, nous avons supposé que la raie était de forme gaussienne, auquel cas la relation $\delta H = 2\sqrt{\langle \Delta\omega^2 \rangle}/\gamma$ est vérifiée. La courbe de la figure I.18a représente la dépendance angulaire de δH calculée à partir de cette relation et de l'expression (36). Deux raisons peuvent expliquer que l'accord avec les points expérimentaux est seulement approximatif: a) la raie peut ne pas être gaussienne et sa forme peut changer avec l'orientation du cristal par rapport au champ et b) l'interaction des protons avec les noyaux ^{27}Al des blocs spinelle rend le système de

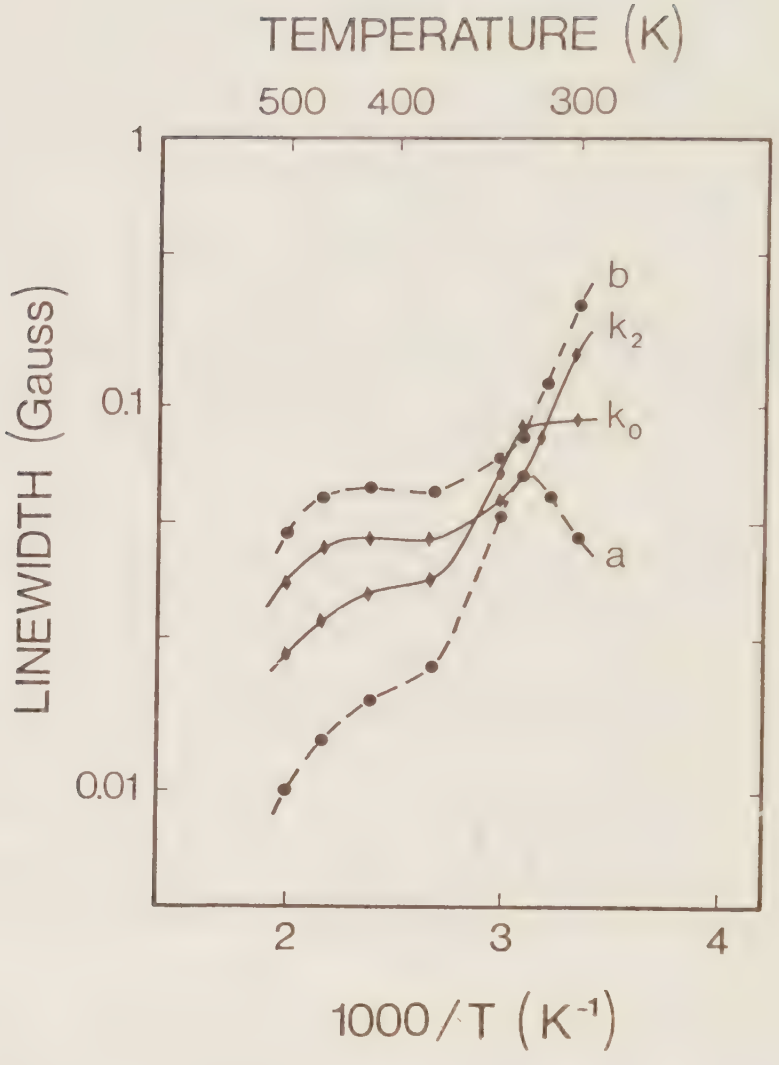

Figure I.22 Variation en fonction de la température des paramètres a et b, et k_0 et k_2 obtenus en dépouillant les résultats expérimentaux de dépendance angulaire de la largeur de raie à l'aide respectivement de la loi (25) et de la loi (44).

spins non-parfaitement bidimensionnel.

Dans le régime de rétrécissement par le mouvement (cf. fig. I.18b), la dépendance angulaire expérimentale n'est pas compatible avec la loi (26). Elle n'est pas davantage compatible avec la loi que l'on calculerait à partir de l'expression (31) en supposant que, pour une raison ou pour une autre, a(t) ne décroisse pas plus vite que r(t) et qui s'écrirait:

$$\delta H = B\ (1 - 3\cos^2\alpha)^2 + C\ \sin^4\alpha \qquad (38)$$

Pour essayer d'interpréter le résultat expérimental, nous introduisons maintenant l'interaction des protons avec les noyaux ^{27}Al situés de part et d'autre du plan de conduction, qui rend le système de spins imparfaitement bidimensionnel. Nous avons exprimé la fonction d'interaction $F_{ik}^{(0)}(t)$ entre un proton i et un noyau d'aluminium k situé au-dessus ou au-dessous du plan de conduction sous la forme suivante, calquée sur celle de l'expression (30) pour l'interaction proton-proton dans le plan de conduction :

$$F_{ik}^{(0)}(t) = \frac{1}{r_{ik}^3}\Big[a_0\ (1 - 3\cos^2\alpha) + a_1\ \sin\alpha\ \cos\alpha\ \left[\exp(i\phi_{ik}) + \exp(-i\phi_{ik})\right] + a_2\ \sin^2\alpha\ \left[\exp(2i\phi_{ik}) + \exp(-2i\phi_{ik})\right]\Big], \qquad (39)$$

où r_{ik} désigne la projection sur le plan de conduction du vecteur entre i et k (nous avons en fait approximé la distance entre i et k par r_{ik}), ϕ_{ik} repère la direction de r_{ik} avec un axe fixe du plan et a_0, a_1 et a_2 sont des facteurs géométriques que nous ne détaillons pas ici. La fonction de corrélation associée à $F_{ik}^{(0)}$ s'écrit sous la forme :

$$G^{(0)}(t) = \langle \Sigma_k r_{ik}^{-6} \rangle \Big[a_0^2\ (1 - 3\cos^2\alpha)^2\ r(t) + a_1^2\ \sin^2\alpha\ \cos^2\alpha\ a'(t) + a_2^2\ \sin^4\alpha\ a(t)\Big] \qquad (40)$$

Ici, r(t) et a(t) s'obtiennent à partir de r(t) et a(t) définis par les expressions (32-35) en remplaçant j par k, et la fonction a'(t) est donnée par :

$$a'(t) = \frac{A'(t)}{A'(0)} \qquad (41)$$

avec

$$A'(t) = \Big\langle \sum_k r_{ik}^{-3}(t)\ r_{ik}^{-3}(0)\ \left[\exp(i\phi_{ik}(t)) + \exp(-i\phi_{ik}(0))\right] \cdot \left[\exp(-i\phi_{ik}(t)) + \exp(i\phi_{ik}(0))\right] \Big\rangle \qquad (42)$$

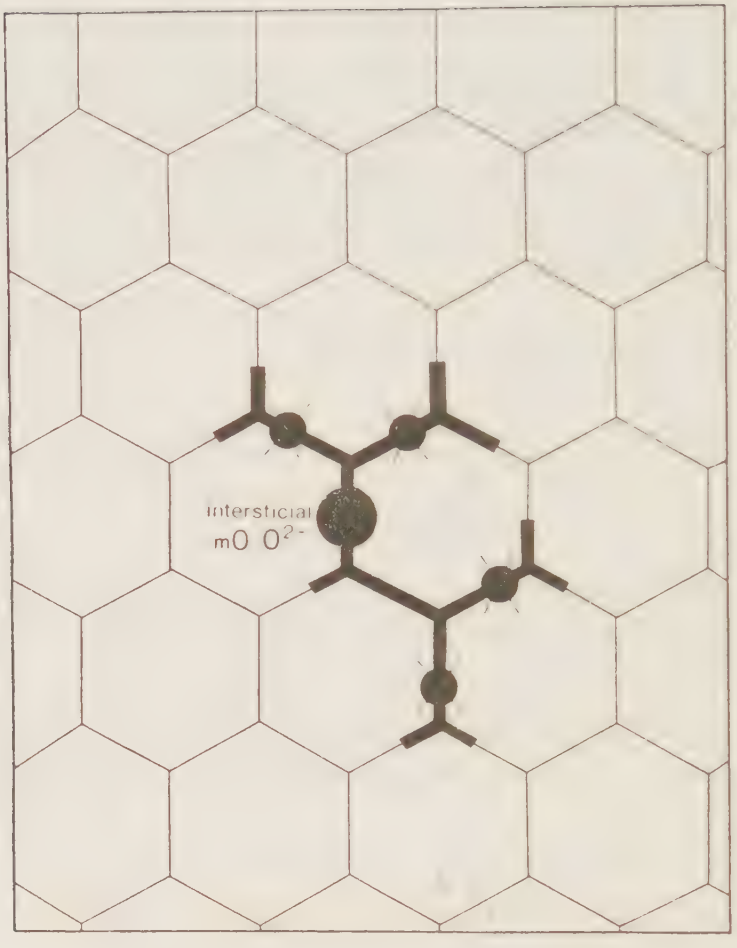

Figure I.23 Le blocage du réseau de conduction en nid d'abeille de la figure I.1b par un défaut lié à la non stoechiométrie. Sur cette figure on a représenté les quatre ions ammonium (petits cercles) les plus proches de l'oxygène supplémentaire (grand cercle) dans les positions obtenues dans la section III (cf. fig. 3a de l'article page 69). On suppose que ces ions sont, dans la gamme de température qui nous interesse, piégés autour de l'oxygène supplémentaire, ce qui rend inefficace pour la conduction les segments du réseau en nid d'abeille représentés ici en traits forts.

Nous avons montré que, pour une diffusion isotrope dans le plan, son comportement asymptotique aux temps longs était en $t^{-3/2}$, c'est-à-dire plus lente que celle de r(t).

Finalement, en sommant les interactions proton-proton et proton-aluminium, nous obtenons :

$$G^{(0)}(t) = A_0 (1 - 3\cos^2\alpha)^2 r(t) + A_1 \sin^2\alpha \cos^2\alpha\, a'(t) + A_2 \sin^4\alpha\, a(t) \qquad (43)$$

qui, pour les temps longs et toujours dans l'hypothèse d'une diffusion isotrope dans le plan ($a(t) \ll r(t)$, $a'(t) \ll r(t)$), conduit à nouveau à une dépendance angulaire de la largeur de raie de la forme (26). Nous avons déjà vu que nos résultats expérimentaux sont incompatibles avec cette loi; par contre ils peuvent s'interpréter à partir de l'expression (43) si a'(t) et a(t) restent du même ordre de grandeur que r(t) : la courbe de la figure I.18b représente un bon accord entre les points expérimentaux et la loi suivante:

$$\delta H = k_0 (1 - 3\cos^2\alpha)^2 + k_1 \sin^2\alpha \cos^2\alpha + k_2 \sin^4\alpha \qquad (44)$$

qui dérive directement de (43) quand on ne néglige pas a(t) et a'(t) devant r(t). k_0, k_1 et k_2 sont des paramètres qui dépendent du détail de la façon dont les interactions ^1H-^1H et ^1H-^{27}Al sont moyennées par la diffusion et que nous avons considéré comme des paramètres ajustables. A toutes les températures pour lesquelles nous avons mesuré la dépendance angulaire de δH, le meilleur accord entre l'expérience et la loi (44) est obtenu pour k_2 voisin de $4k_1$. Nous ne savons pas à l'heure actuelle interpréter ce résultat, mais nous remarquons que si la condition $k_2 = 4k_1$ est vérifiée, l'expression (44) peut se mettre exactement sous la forme (25), avec $a = k_0 - k_2/3$ et $b = 4k_2/3$. Ceci justifie a posteriori la dépendance angulaire empirique (25) proposée par Ochadlick et al.[23] Nous avons porté sur la figure I.22 les dépendances en température des paramètres a et b, et k_0 et k_2 que nous avons obtenus en dépouillant les résultats expérimentaux à l'aide respectivement de la loi (25) et de la loi (44). Le fait que k_0 et k_2 présentent des comportements monotones, contrairement à ceux de a et b nous conforte dans l'idée que c'est bien la loi (44) qui a une signification physique (en particulier a possède un maximum difficilement interprétable dans le cadre d'un rétrécissement dû au mouvement). Le point essentiel à noter sur la figure I.22 est que les paramètres k_0, k_1 et k_2 ont des évolutions approximativement parallèles, ce qui signifie que, contrairement aux prévisions des calculs faits dans l'hypothèse d'une diffusion isotrope dans le plan, les fonctions a(t) et a'(t), qui comportent une dépendance en Φ_{ij} ou Φ_{ik}, ne décroissent pas plus rapidement que la fonction r(t), qui n'en comporte pas. Ceci indique que les orientations Φ_{ij} et Φ_{ik} ne sont que peu moyennées par le mécanisme de diffusion et donc que les trajectoires des ions ammonium sont assimilables davantage à des lignes qu'à des trajectoires aléatoires isotropes dans le plan de conduction. C'est la deuxième indication (indépendante de la première) d'une

Figure I.24 Sur cette figure, on a retiré du réseau de conduction en nid d'abeille les segments "perdus" pour la conduction, représentés sur la figure précédente et correspondants à plusieurs défauts proche voisins. Ces défauts sont centrés autour d'ions oxygène supplémentaires dont on a choisi au hasard les sites mO qu'ils occupent, en veillant cependant à respecter une composition globale correspondant à celle de l'échantillon que nous avons étudié expérimentalement. La partie du réseau nid d'abeille restant disponible pour la conduction est représentée en traits forts. Elle est faite de sections plus ou moins rectilignes qui correspondent aux lignes frontière entre les différents défauts. Elle présente par endroits une certaine largeur (repère 1) ou des segments en cul-de sac (repère 2)

diffusion à caractère unidimensionnel.

3. Modèle de conduction ionique et discussion

Nous proposons ici un modèle de conduction ionique qui permet, à partir du défaut lié à la non-stoechiométrie obtenu dans la section III, d'expliquer le caractère unidimensionnel de la conduction mis en évidence ci-dessus. Nous partons du modèle de Wolf[8] dans lequel les cations du plan de conduction sont à basse température piégés autour des oxygènes supplémentaires O^{2-} et sont progressivement libérés quand la température augmente, pour donner lieu à une conduction par paires de cations dans le milieu stoechiométrique s'étendant entre les différents défauts du plan de conduction (cf. fig. I.2). Nous appliquons ce modèle à notre défaut représenté sur la figure 3a de l'article de la section III, page 69, en supposant que les quatre ions (en site intermédiaire entre mO et aBR) les plus proches de l'oxygène supplémentaire bloquent la conduction. En conséquence, les segments du réseau nid d'abeille de la figure I.1 occupés par ces ions sont "perdus" pour la conduction ; ils sont représentés en traits forts sur la figure I.23. Sur la figure I.24, nous avons retiré du réseau de conduction les segments "perdus" autour de chaque oxygène supplémentaire du plan, les sites mO occupés par ces derniers étant tirés au hasard en respectant la composition globale du matériau (x = 0.3). Les parties du réseau nid d'abeille restant disponibles pour la conduction sont représentées en traits épais. Nous constatons que le réseau de conduction restant est fait de l'interconnexion de sections essentiellement linéaires bien que possédant par endroit une certaine largeur ou des segments se terminant en cul-de-sac. Nous pensons que cette géométrie particulière est à l'origine des effets unidimensionnels observés. Il est toutefois clair que le réseau de la figure I.24 ne représente que très approximativement le cas idéal d'une chaîne parfaitement linéaire de longueur infinie, ce qui explique que les effets d'unidimensionnalité, en particulier la réduction de l'énergie d'activation effective pour la RMN, ne sont observés que sur une gamme de température assez étroite (270-330 K):

-D'une part, pour des distances de diffusion courtes, de l'ordre d'un petit nombre de longueurs de saut élémentaire, les segments en cul-de-sac et la largeur des portions linéaires font que les ions ne sont pas déjà sensibles à l'unidimensionnalité. Ceci peut expliquer la rapidité du début du rétrécissement aux alentours de 270 K.

-D'autre part, les sections linéaires du réseau ont une longueur finie, de l'ordre de quelques paramètres de maille (soit une dizaine de longueurs de saut élémentaire). Au delà d'une certaine distance de diffusion, et donc au-dessus d'une certaine température, le caractère unidimensionnel de la diffusion doit disparaître. On pourrait alors s'attendre au retour à un comportement bidimensionnel dû à la bifurcation des ions arrivés en bout de section linéaire, et donc à une accélération du rétrécissement. Nous observons au contraire un palier à partir de 330 K. Ceci indique essentiellement que l'éloignement des ions de leur point de départ n'augmente plus quand la durée sur laquelle on observe la diffusion augmente. D'autre part, le calcul de l'ordre de grandeur de l'interaction dipolaire restant à moyenner en supposant que l'ion explore tous les sites d'une même section linéaire

donne un résultat compatible avec la largeur de raie mesurée sur le palier, ce qui suggère que le palier se produit quand l'ion a diffusé sur toute la longueur d'une section. Tout ceci n'est pas bien compris actuellement et nous nous contentons de proposer les deux interprétations possibles suivantes. Elles soulèvent des problèmes théoriques intéressants qui mériteraient d'être étudiés de façon approfondie.

1) Quand l'ion arrive en bout de section linéaire et qu'il bifurque dans une direction autre que celle suivant laquelle il se déplaçait auparavant, il s'éloigne dans un premier temps moins de son point de départ que s'il avait continué dans la même direction. Ce serait donc seulement après deux ou trois telles bifurcations que le comportement deviendrait effectivement bidimensionnel, ce qui pourrait expliquer le redémarrage rapide du rétrécissement à partir de 450 K seulement.

2) Nous pourrions observer un palier dans le rétrécissement si les sections linéaires n'étaient pas connectées les unes aux autres : en effet, le rétrécissement se "saturerait" à partir de temps suffisamment longs pour que chaque ion ait déjà exploré toute la longueur de sa section. Mais, puisqu'il existe une conduction ionique, nous devrions dans ce cas faire l'hypothèse d'une situation de légère surpercolation - d'ailleurs assez compatible avec la situation représentée par la figure I.24 - dans laquelle, a) des parcours à longue distance existent pour assurer la conduction en continu et, b) la plupart des sections sont cependant isolées, pour interpréter le palier de largeur de raie de résonance. Toujours dans le cadre de ce modèle, la reprise d'un rétrécissement rapide à partir de 450 K pourrait s'interpréter par un déblocage des sections isolées, dû par exemple au dépiégeage d'une certaine proportion des ions piégés, et qui conduirait à l'augmentation de la proportion du réseau nid d'abeille disponible pour la conduction.

En résumé, le comportement de la largeur de raie entre 250 et 350 K s'interprète de façon simple par une diffusion sur le réseau de conduction représenté sur la figure I.24. L'interprétation de son comportement au-dessus de 350 K nécessite le recours à des modèles plus compliqués restant à consolider. Ces idées doivent être vérifiées et approfondies par de nouvelles expériences et par des études théoriques. Une expérience cruciale à réaliser serait la mesure de la conductivité ionique à haute fréquence (1 à 100 GHz), technique bien adaptée à l'étude du transport de charge à une dimension et sur des distances finies.[27] Sur le plan théorique, ce sont probablement des modèles de simulation numérique de type Monte-Carlo qui pourraient faire avancer les idées, en ce qui concerne la géométrie du réseau de conduction et le bien-fondé d'un modèle de percolation.

La description faite ci-dessus du réseau de la figure I.24 correspond à une situation statique, dans laquelle deux espèces d'ions bien discernables existeraient: les ions piegés situés proche du centre des défauts et les ions libres situés à la périphérie des défauts. Or, il est très probable que la situation réelle soit une situation de désordre dynamique dans laquelle l'échange ion libre - ion piégé est permis. Ceci est suggéré par les faits et les idées suivants:

i) Nous savons qu'il est possible d'échanger les cations à 100%, ce qui nécessite que les ions piegés se libèrent.

ii) Le modèle de conduction de Wolf nécessite le dépiégeage des ions, car c'est seulement quand un ion dépiégé se retrouve en excès dans le milieu stoechiométrique entourant les défauts que la formation de paires d'ions mobiles est possible (cf. figure I.2).

iii) Si certains ions restaient complétement immobiles, ils devraient donner un signal de résonance large superposé au signal étroit, ce que nous n'avons pas observé malgré une recherche attentive.

Mais d'autre part, l'idée que l'échange ion libre - ion piégé est possible signifie que chaque cation peut avoir accès à tous les sites du plan de conduction (à l'exception de ceux occupés par l'oxygène), et donc que le réseau de conduction véritable n'est pas celui représenté en trait fort sur la figure I.24, mais est formé de la quasi-totalité du réseau nid d'abeille. On ne pourrait plus alors expliquer le comportement unidimensionnel. Il y a là une contradiction apparente dont nous montrons dans la suite comment elle peut être levée.

Nous définissons la dynamique du système par les deux temps de corrélation τ_s et τ_e, qui correspondent respectivement au temps moyen de saut de l'ion libre et au temps moyen d'échange ion libre - ion piégé. Quand τ_e est infini, les ions piégés le restent indéfiniment et le spectre de résonance est formé d'une raie large, de second moment $\langle\Delta\omega^2\rangle$, due aux ions piégés, et d'une raie étroite due aux ions libres. Considérons pour commencer le cas tridimensionnel pour lequel nous avons vu que la largeur de la raie étroite était donnée par:

$$\delta\omega = \langle\Delta\omega^2\rangle\tau_s \qquad (45)$$

Si le dépiégeage est permis et s'accélère quand la température augmente, la raie large se rétrécie à son tour et les deux raies finissent par coalescer, la largeur de la raie résultante étant une fonction de τ_s et de τ_e. On peut calculer dans un modèle simple:

$$\delta\omega = \langle\Delta\omega^2\rangle\tau_r \qquad (46)$$

avec

$$\tau_r = \alpha\,\tau_s + (1 - \alpha)\,\tau_e \qquad (47)$$

où α est la durée relative de liberté pour chaque ion. On voit que la largeur de raie est déterminée par τ_s seulement si τ_e devient inférieur à τ_s. Autrement dit, pour observer une raie unique dont la largeur est liée au mécanisme de conduction, la condition suivante doit être vérifiée:

$$\tau_e < \tau_s < \langle\Delta\omega^2\rangle^{-1/2} \qquad (48)$$

L'inégalité de gauche signifie que les ions s'échangent plus rapidement qu'ils ne diffusent, ce qui pour notre système serait incompatible avec l'observation d'effets d'unidimensionalité, comme nous l'avons expliqué plus haut. Mais nous avons précisément déjà vu que dans le cas d'un mouvement unidimensionnel, l'expression (45) n'est plus valable puisque

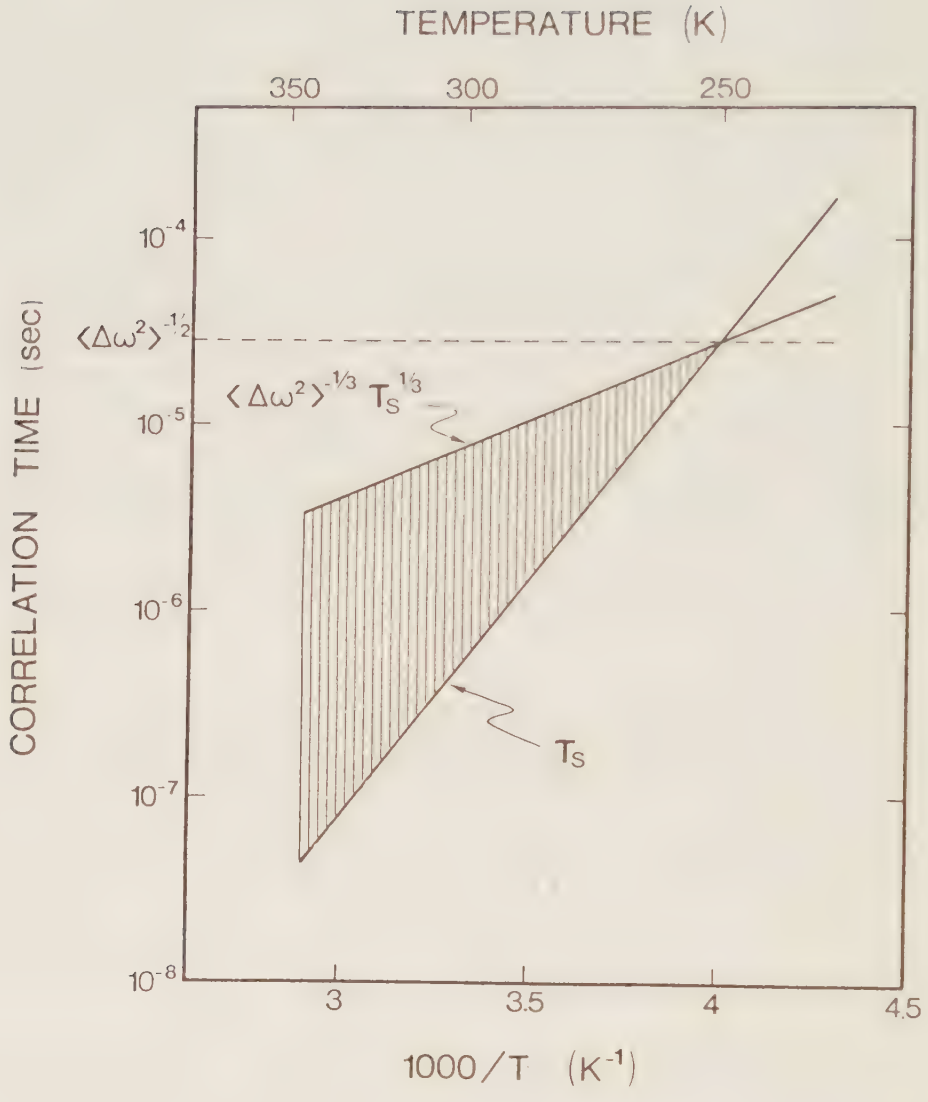

Figure I.25 Variation en fonction de la température du temps de saut véritable τ_s déduit des mesures de conductivité de Radzilowski et al.[9] en utilisant l'expression (22), page 25, et du temps de saut effectif pour la RMN, donné par l'expression (50). La zone hachurée correspond aux valeurs du temps d'échange τ_e telles que les conditions (51) et (52) sont simultanément vérifiées.

$\delta\omega$ varie comme $\tau_s^{1/3}$. On a en fait:[26]

$$\delta\omega = \langle\Delta\omega^2\rangle^{2/3}\tau_s^{1/3} \quad , \tag{49}$$

ce qui revient à dire, en comparant les expressions (45) et (49) que le temps de corrélation de saut effectif pour la RMN est donné par:

$$\tau_s^{eff} = \langle\Delta\omega^2\rangle^{-1/3}\tau_s^{1/3} \tag{50}$$

si bien que les relations (48) deviennent:

$$\tau_e < \langle\Delta\omega^2\rangle^{-1/3}\tau_s^{1/3} < \langle\Delta\omega^2\rangle^{-1/2} \tag{51}$$

Cette relation n'est pas incompatible avec la relation:

$$\tau_s < \tau_e \quad , \tag{52}$$

qui est nécessaire pour que les ions diffusent sur un trajet unidimensionnel pendant qu'ils sont libres. La figure I.25 montre que le domaine des valeurs de τ_e pour lesquelles les conditions (51) et (52) sont simultanément vérifiées est relativement large. C'est donc finalement parce que la diffusion est unidimensionnelle que nous pouvons observer une raie de résonance unique dont la largeur est déterminée par le mécanisme de diffusion.

V. CONCLUSION

Nous nous sommes intéressés dans les sections précédentes aux différents mouvements des ions ammonium dans l'alumine -β. La RMN en onde continue entre 1.5 et 530 K nous a permis d'étudier en détail successivement :
- le tunneling rotationel des ions dans les sites BR,
- la rotation classique des ions en sites BR et mO,
- la diffusion ionique.

Les résultats obtenus nous ont permis de vérifier certaines connaissances déjà acquises, comme l'existence de 2 sites pour l'ammonium, et de répondre à des questions soulevées par des travaux antérieurs : orientation de l'ion BR dans son site, structure du défaut lié à la non-stoechiométrie. Mais nous avons aussi pu dégager l'idée originale d'un mécanisme de conduction ionique quasi-unidimensionel dans le plan de conduction. Par ailleurs, les résultats de relaxation spin-réseau ont fourni une mesure des énergies d'activation pour la rotation des ions dans les deux sites.

Mieux que cohérents, ces différents résultats se confortent les uns les autres pour aboutir à une compréhension globale du désordre structural et du rôle joué par celui-ci dans le mécanisme de conduction. Au terme de ce travail se pose bien sûr la question de la généralisation de nos résultats aux autres alumines -β et -β". La réponse à cette question n'est pas facile.

En premier lieu, nous rappelons que la structure du défaut lié à la non-stoéchiométrie que nous avons obtenue dans la section III n'est pas compatible avec des études cristallographiques récentes[3,4] qui remettent en question l'existence des oxygènes supplémentaires et proposent une occupation triple de certaines mailles par des cations en site mO, le mécanisme de compensation de charge restant alors à élucider. Les deux modèles ne sont pas obligatoirement exclusifs ; il se pourrait par exemple que, dans le cas général, les deux coexistent, avec des importances relatives dépendant de la nature et la concentration des cations. D'après nos résultats, si la triple occupation existe dans l'alumine -β à l'ammonium de composition $x = 0.3$, son importance relative ne peut qu'être très faible (<10 %). Le travail que nous avons effectué sur l'interprétation du second moment ne peut pas être répété dans le cas d'autres espèces d'ions insérés car ces ions (Na^+, Li^+, K^+, Cu^+) possèdent des noyaux quadrupolaires (voir table0.1) ou sont très peu sensibles en RMN (Ag^+)

En ce qui concerne le modèle de diffusion quasi-unidimensionnel, la meilleure façon de le tester est en principe la comparaison des résultats de RMN avec ceux de conductivité. Malheureusement les alumines -β et -β" qui ont été étudiées le plus en détail par RMN sont celles au sodium et au lithium, ions dont les noyaux sont quadrupolaires. Il en résulte la possibilité d'effets de relaxation nucléaire plus compliqués - par exemple mettant en jeu des mouvements locaux - qui rendent délicate la comparaison des résultats de RMN avec ceux de conductivité. D'autre part, la taille de l'ion conducteur peut jouer un rôle critique dans le mécanisme de conduction, particulièrement dans le cadre du modèle de diffusion quasi-unidimensionel que nous avons proposé. Finalement, le seul cas que l'on soit en état de pouvoir comparer à l'alumine -β à l'ammonium est l'alumine -β" à l'ion H_3O^+, qui a une taille comparable à NH_4^+ et

dont le noyau non quadrupolaire ^1H a été étudié en RMN[28]. Dans ce matériau, l'énergie d'activation obtenue à partir du rétrécissement de la raie de résonance: E_{RMN} = 0.19 eV, est également beaucoup plus faible que celle obtenue par mesures de conductivité : E_σ = 0.47 eV. Cependant, la possibilité d'une conduction par effet Grotthuss ne mettant pas en jeu la diffusion de l'entité H_3O^+, peut compliquer les choses. Une étude de la dépendance angulaire de la largeur de raie serait nécessaire pour élucider si ce matériau a un comportement similaire à celui que nous avons reporté dans l'alumine -β à l'ammonium.

REFERENCES

I.1 Pour une introduction aux aspects fondamentaux et appliqués de l'alumine -β, voir: J.B. Bates, J.C. Wang et N.J. Dudney, Physics Today, vol. 7, p. 46 (1982)

I.2 W.L. Roth, F. Reidinger et S. La Placa, dans "Superionic Conductors", édité par G.D. Mahan et W.L. Roth, Plenum Press, New York (1976), p. 223

I.3 G. Collin, J.P. Boilot, P. Colomban et R. Comès, dans "Trends in Physics 1981", édité par I.A. Dorobantu, The Central Institute of Physics, Bucarest (1982), p. 706

I.4 J.M. Newsam, Solid State Ionics 6, 129 (1982)

I.5 P. Colomban, J.P. Boilot, A. Kahn et G. Lucazeau, Nouv. J. Chim. 2, 21 (1978)

I.6 M.S. Whittingham et R.A. Huggins, J. Electrochem. Soc. 118, 1 (1971)

I.7 J.C. Wang, N. Gaffari et Sang-il Choi, J. Chem. Phys. 63, 772 (1975)

I.8 D. Wolf, J. Phys. Chem. Solids 40, 757 (1979)

I.9 R.H. Radzilowski, Y.F. Yao et J.T. Kummer, J. Appl. Phys. 40, 4716 (1969)

I.10 A. Hooper, B.C. Tofield et C.F. Sampson, dans "Fast Ion Transport in Solids", édité par P. Vashishta, J.N. Mundy et G.K. Shenoy, North-Holland, Amsterdam (1979)

I.11 Pour une revue des effets de tunneling rotationnel sur la résonance magnétique nucléaire, voir réf. 0.21

I.12 Z.T. Lalowicz, C.A. McDowell et P. Raghunathan, J. Chem. Phys. 70, 4819 (1979)

I.13 D. Gourier et B. Sapoval, J. Phys. C12, 3587 (1979)

I.14 J.P. Boilot, P. Colomban, J. Théry, G. Collin et R. Comès, J. Phys. (Paris) 39, C2-204 (1978)

I.15 R. Bersohn et H.S. Gutowsky, J. Chem. Phys. 22, 651 (1954)

I.16 A. Abragam, "The Principles of Nuclear Magnetism", Clarendon Press, Oxford (1961), ch.10

I.17 Pour une explication simple de ce phénomène, voir : I. Svare, J. Phys. C10, 4137 (1977)

I.18 J. Haupt, Z. Naturforsch. 26a, 1578 (1971)

I.19 J.W. Riehl, R. Wang et H.W. Bernard, J. Chem. Phys. 58, 508 (1973)

I.20 W. Müller-Warmuth, R. Schüler, A. Kollwar et M. Prager, Actes du XIX^{ème} Congrès Ampère, Heidelberg, 1976, édité par H. Brunner, K.H. Hausser et D. Schweitzer, Groupement Ampère, Genève (1976)

I.21 A. Abragam et B. Bleaney, "Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions", Clarendon Press, Oxford (1970), ch.10

I.22 M. Goldman, "Spin Temperature and Nuclear Magnetic Resonance in Solids", Clarendon Press, Oxford (1970), ch. 3

I.23 A.R. Ochadlick Jr., H.S. Story et G.C. Farrington, Solid State Ionics 3/4, 79 (1981)

I.24 R.C.T. Slade, P.F. Fridd, T.K. Halstead et P. McGeehin, J. Solid State Chem. 32, 87(1980)

I.25 A. Avogadro et M. Villa, J. Chem. Phys. 66, 2359 (1977)

I.26 P.M. Richards, Solid State Commun. 25, 1019 (1978)

I.27 J. Bernasconi, H.U. Beyeler, S. Strässler et S. Alexander, Phys. Rev. Lett. 42, 819 (1979)
S. Alexander, J. Bernasconi, W.R. Schneider, R. Biller, W.G. Clark, G. Grüner, R. Orbach, et A. Zettl, Phys. Rev. B24, 7474 (1981)

I.28 Y. Furukawa et S. Kawai, Solid State Commun. 36, 627 (1980)

DEUXIEME PARTIE

LES ACIDES ANTIMONIQUES $H_2Sb_4O_{11} \cdot nH_2O$

I. INTRODUCTION

Cette deuxième partie est consacrée à l'étude du mécanisme de conduction protonique dans les acides antimoniques hydratés de formulation empirique $H_2Sb_4O_{11}.\ nH_2O$ (en abrégé HSbn). Ces composés ont été découverts[1] au Laboratoire de Chimie des Solides de l'Université de Nantes par Mr. Yves Piffard avec lequel ce travail a été mené en collaboration. Comme pour l'alumine -β à l'ammonium, il s'agit d'un composé obtenu par échange ionique. Le produit de départ est $K_2Sb_4O_{11}$ dont la charpente covalente $(Sb_4O_{11})^{2-}$ délimite de larges canaux entrecroisés dans lesquels les ions K^+ prennent place[2]. Ces ions peuvent être aisément échangés par un grand nombre d'autres cations monovalents comme Li^+, Na^+, Rb^+, Cs^+, Tl^+, NH_4^+.[1] Quand on échange le potassium par des protons en plongeant un échantillon de $K_2Sb_4O_{11}$ dans de l'acide nitrique porté à 50°C, on provoque simultanément une hydratation du matériau. Ce phénomène est fréquent dans les composés à échange ionique : par exemple l'alumine -β hydrogéné peut se formuler $1.25\ H(H_2O)_n.\ 11Al_2O_3$ avec n compris entre 0 et 3 [3]. Dans les acides antimoniques, une analyse thermogravimétrique met en évidence une perte d'eau par palier quand la température augmente à partir de l'ambiante. Trois phases successives sont ainsi caractérisées. Elles correspondent à des valeurs de n égales à 3, 2 et 0. Les deux premières sont très fortement conductrices ioniques avec respectivement des conductivités de $2.10^{-3}\Omega^{-1}cm^{-1}$ et $1.10^{-6}\Omega^{-1}cm^{-1}$ mesurées à température ambiante sur des échantillons polycristallins compactés. Ces valeurs semblent très peu dépendantes de l'humidité ambiante et de la compacité de l'échantillon. La valeur de σ mesurée dans HSb3 en fait l'un des tout meilleurs conducteurs protoniques, à égalité avec HUP ($HUO_2PO_4.3H_2O$) qui a été abondamment étudié [4]. Cependant le domaine de stabilité thermique de HSb3 est très limité vers le haut comparé à celui de HUP (30-40°C contre 150°C) ce qui ne permet pas d'envisager d'applications dans le domaine des piles à combustible[5]. Par contre, grâce à sa structure tridimensionnelle, HSb3 est un composé probablement mieux défini que HUP dont la structure lamellaire peut s'accomoder facilement d'un excès d'eau.

Nous allons voir dans la suite que la conduction protonique dans HSbn est de type Grotthuss, avec transfert de protons d'H_3O^+ à H_2O et rotations d'H_3O^+ ou d'H_2O. Cette conclusion sera basée essentiellement sur nos résultats de résonance magnétique nucléaire, technique qui s'est révélée en l'occurence particulièrement puissante. Nous insistons sur le fait que les informations sur le composé étaient très limitées au départ de cette étude puisque nous ne disposions que de la formulation chimique brute et des résultats de conductivité. La structure elle-même était imparfaitement connue - et elle l'est encore, car nous ne connaissons avec précision que la structure de la charpente $(Sb_4O_{11})^{2-}$. Les deux apports principaux de la RMN ont été les suivants:

1) Les spectres enregistrés à basse température nous ont permis de caractériser les différentes espèces chimiques présentes dans les canaux : H_3O^+, H_2O et OH, et de proposer pour chacune des trois compositions une formule chimique signifiante. Le résultat principal est que dans les deux phases superioniques HSb2 et HSb3 les concentrations en H_3O^+ et H_2O sont du même ordre de grandeur. Associé aux résultats préliminaires de diffraction des rayons X sur monocristal révélant des distances oxygène-oxygène de l'ordre de 2.8-2.9 A et donc favorable pour des liaisons hydrogène, ceci montre que les ingrédients chimiques et structuraux pour un mécanisme de conduction de type Grotthuss sont réunis.

2) L'étude en fonction de la température de la relaxation spin-spin et de la relaxation spin-réseau dans le régime de rétrécissement du signal de RMN dû à la diffusion des protons nous a permis de mettre en évidence de façon directe les deux mouvements élémentaires requis par le mécanisme Grotthuss: rotation moléculaire et transfert de proton.

Ces deux aspects complémentaires de l'utilisation de la RMN sont présentés dans les sections II et III. Dans la section IV nous présenterons des résultats expérimentaux complémentaires et nous discuterons les points qui demeurent incompris dans les mécanismes de diffusion et de conduction des protons.

II. SPECTRES RMN LARGE-BANDE ET CARACTERISATION DES ESPECES CHIMIQUES ECHANGEES

Résumé de l'article

L'article suivant est consacré à l'analyse des spectres de résonance magnétique du proton obtenus en travaillant dans le régime "réseau-rigide", c'est-à-dire à très basse température. L'article commence par une présentation rapide du matériau. Sa structure est représentée sur la figure 2. On distingue la charpente covalente $(Sb_4O_{11})^{2-}$ qui délimite les larges canaux cristallographiques dans lesquels les espèces échangées prennent place. Les résultats de mesure de conductivité en fonction de la température sont donnés sur la figure 3 pour les phases HSb2 et HSb3. On remarque en particulier les cassures à respectivement 340 K et 270 K séparant deux régimes d'énergies d'activation différentes : $E_{act} \simeq 0.68$ eV à basse température et $E_{act} \simeq 0.43$ eV à haute température. On note également le rapport de 3 à 4 ordres de grandeur entre les conductivités mesurées dans HSb3 et HSb2, le composé HSb0 ne présentant pas de conductivité mesurable. Les spectres RMN obtenus à 4 K sont représentés sur la figure 4. Pour chacune des phases superioniques HSb2 et HSb3, le spectre présente une structure fine avec des pics à ± 5.5 G et ± 10 G du champ central de résonance. Ces raies déplacées caractérisent respectivement les molécules d'eau et les ions oxonium; elles sont dues aux fortes interactions dipolaires magnétiques entre protons appartenant au même ion ou à la même molécule (cf. § II.1.a et fig. 0.2 de l'Introduction générale). Il est possible, par simulation numérique, d'analyser quantitativement les différents spectres. Ceci a été accompli grâce à la collaboration de Mme Claudine Dorémieux-Morin du Laboratoire de Chimie des Surfaces de l'Université Paris VI. Nous sommes ainsi en mesure de proposer les formulations chimiques suivantes pour les 3 phases HSbn :

$$(H_3O)_{2-x}Sb_4O_{11-x}(OH)_x . (n-2+x)H_2O$$

avec $x = 0.2 - 0.5$ pour $n = 3$,
$x = 1.2$ pour $n = 2$,
$x = 2$ pour $n = 0$.

Les concentrations en H_3O^+, H_2O et OH qui en résultent sont données dans la table 3.

Le résultat le plus intéressant de cette étude est que, dans chacune des phases superioniques HSb2 et HSb3, les concentrations en H_3O^+ et en H_2O sont du même ordre de grandeur. Ceci est favorable à l'efficacité d'un mécanisme de type Grotthuss pour lequel la conductivité est en gros donnée par $\sigma = \mu e\, c(H_3O^+) c(H_2O)$, μ étant la mobilité. Alliés aux résultats préliminaires de rayons X sur monocristal qui donnent des distances oxygène-oxygène de 2.8-2.9 Å, ce qui est favorable à l'établissement de liaisons hydrogène,[6] ces résultats nous permettent de proposer l'existence d'un mécanisme de conduction de type Grotthuss dans HSb2 et HSb3.

Solid State Ionics 7 (1982) 91–99
North-Holland Publishing Company

RIGID LATTICE NMR SPECTRA OF FAST PROTON CONDUCTORS $H_2Sb_4O_{11}$-nH_2O

H. ARRIBART
*Laboratoire de Physique de la Matière Condensée *, Ecole Polytechnique, 91128 Palaiseau, France*

Y. PIFFARD
Laboratoire de Chimie des Solides ‡, Université de Nantes, 44072 Nantes, France

and

C. DOREMIEUX-MORIN
Laboratoire de Chimie des Surfaces ‡, Université Pierre et Marie Curie, 75230 Paris, France

Received 23 April 1982

Hydrated antimonic acids $H_2Sb_4O_{11} \cdot 2H_2O$ and $H_2Sb_4O_{11} \cdot 3H_2O$ are fast proton conductors with the same $(Sb_4O_{11})^{2-}$ covalent framework delimiting intercrossing channels. Using proton magnetic resonance in the very low temperature rigid-lattice regime we show that the channels of the structure are occupied by three species: oxonium ions (H_3O^+), water molecules (H_2O) and hydroxylic protons (OH) attached to the framework. Quantitative analysis of the experimental spectra lead to a rewriting of the chemical formula, as $(H_3O)_xSb_4O_{11-y}(OH)_y \cdot zH_2O$ with x, y and z depending on the hydration state. Coexistence of oxonium ions and water molecules is compatible with the assumption of a Grotthuss-type mechanism for proton diffusion. Nuclear magnetic resonance of the completely dehydrated compound $H_2Sb_4O_{11}$ is also reported. The value of the second moment of the proton resonance line indicates that in this compound all the protons are attached to the $(Sb_4O_{11})^{2-}$ framework.

1. Introduction

Different mechanisms are possible for fast proton transport in solids. We can have jumps of single protons as in hydrogen bronzes H_xWO_3 [1] and $H_{0.36}MoO_3$ [2] and in the defect pyrochlore $HTaWO_6$ [3]. The proton transport can also be due to complex ions as H_3O^+, NH_4^+, $N_2H_5^+$, ... diffusing as a whole (examples: H_3O^+ ion rich β-alumina and H_3O^+ β''-alumina [4], $NH_4^+\beta$-alumina [5]). A third possibility is to have a Grotthuss-type mechanism which can occur in compounds with a network of hydrogen bonds linking proton donor molecules and proton acceptor molecules. This mechanism is illustrated in fig. 1, with H_3O^+ the proton donor and H_2O the proton acceptor. It can yield very high mobility as it has been shown in the case of ice [6].

Proton magnetic resonance can be a powerful technique in the investigation of the conduction mechanism because the rigid-lattice dipolar spectrum obtained at very low temperature when all motions are frozen at the NMR time scale allows the characterization of the chemical species in which protons are involved. For example, NH_4^+ ions and H_3O^+ ions have been evidenced by NMR in ammonium β-alumina [7] and in H_3OClO_4 [8], respectively. The present paper is devoted to the continuous-wave proton NMR study of solid antimonic acids $H_2Sb_4O_{11} \cdot nH_2O$ with n = 3, 2 and 0. The hydrated compounds $H_2Sb_4O_{11} \cdot 3H_2O$ and $H_2Sb_4O_{11} \cdot 2H_2O$ are fast proton conductors while no proton transport has been found in $H_2Sb_4O_{11}$ [9]. They all have the same $(Sb_4O_{11})^{2-}$ covalent framework with intercrossing channels in which the protonated species are located. A detailed

* Groupe de Recherches du CNRS no. 38.
‡ Laboratoire Associé au CNRS no. 279.
‡ Equipe de Recherches Associée au CNRS no. 457.

0 167-2738/82/0000–0000/$ 02.75 © 1982 North-Holland

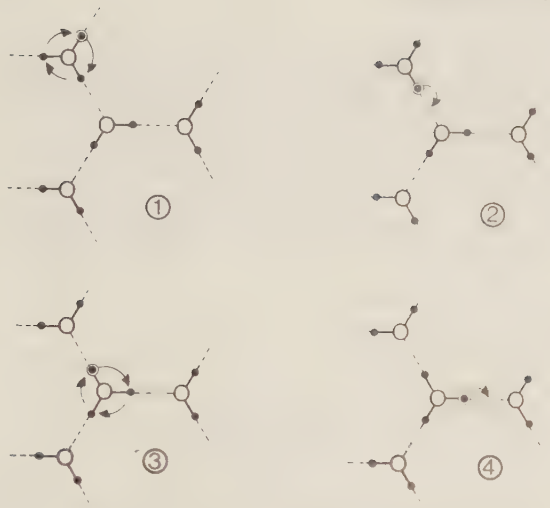

Fig. 1. Schematic example of Grotthuss-type proton diffusion over an hydrogen bond network. Here, H_3O^+ is the proton donor molecule and H_2O is the proton acceptor molecule. Open circles and black dots respectively represent oxygen and hydrogen atoms. Diffusion of the marked proton occurs by combination of proton transfer (steps 2 and 4) and H_3O^+ rotation (steps 1 and 3). The proton transfer is favoured by the hydrogen bond between H_3O^+ and H_2O.

analysis of the experimental spectra obtained at liquid helium temperature permits to demonstrate coexistence of H_3O^+ ions and H_2O molecules in $H_2Sb_4O_{11} \cdot 3H_2O$ and $H_2Sb_4O_{11} \cdot 2H_2O$, while only OH hydroxyl groups are observed in $H_2Sb_4O_{11}$. These results favour the assumption of a Grotthuss-type mechanism, with proton transfer from H_3O^+ ions to H_2O molecules as in fig. 1, to explain the high proton conductivities of the two hydrated compounds. A following paper devoted to nuclear relaxation in these materials will confirm this assumption [10].

2. Materials: synthesis, structure and conductivity

The synthesis of $H_2Sb_4O_{11} \cdot nH_2O$ has been reported in a prior publication [9]. The starting compound is $K_2Sb_4O_{11}$, the structure of which [11] is represented in fig. 2. It consists of a $(Sb_4O_{11})^{2-}$ covalent framework built of edge sharing and corner sharing SbO_6 octahedra. This framework delimits large channels in which potassium ions take place. The measured conductivity of $K_2Sb_4O_{11}$ is σ (300 K) $\sim 10^{-9}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$ which indicates a high ionic conductivity through the channels. This explains its remarkable ion exchange properties: K^+ can be easily exchanged by Na^+, Tl^+, Rb^+, Cs^+, ... In this work we are interested in the proton exchanged compounds which have been obtained by action of nitric acid at 50°C. The reaction is not only an ion exchange reaction but also includes an hydration of the material and the resulting compound can be written as $H_2Sb_4O_{11} \cdot nH_2O$. Thermogravimetric analysis reveals three successive steps of dehydration which finally lead to α-Sb_2O_4, the three successive plateaux corresponding

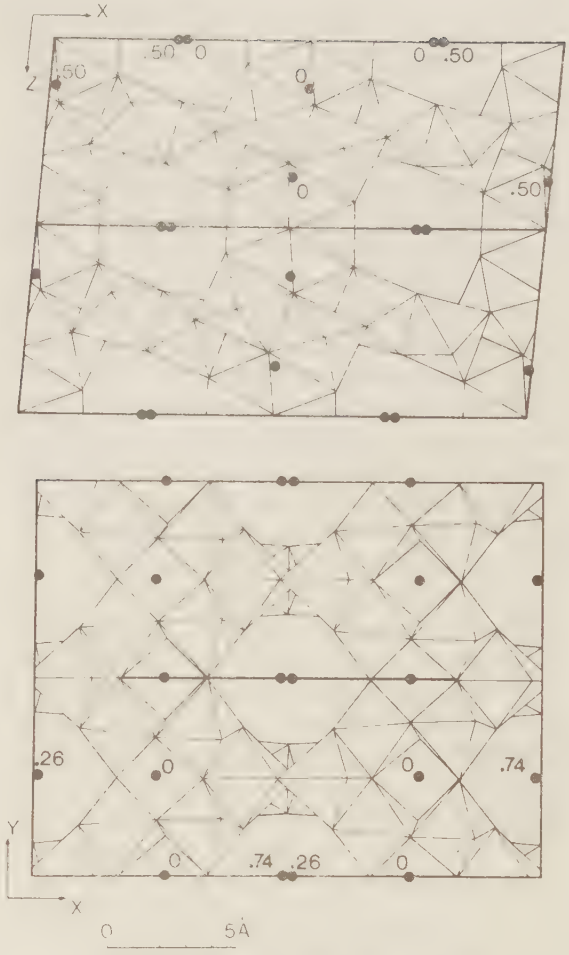

Fig. 2. Projections along Y and Z axis of two unit cells of the structure of $K_2Sb_4O_{11}$ which crystallizes in the monoclinic system with a = 19.45 Å, b = 7.55 Å, c = 7.18 Å, β = 94.85°, space group C2/m. Octahedra represent SbO_6 units which build a $(Sb_4O_{11})^{2-}$ covalent framework. Potassium ions are represented by dots. Their coordinate along the projection axis is indicated. Each cell contains four $K_2Sb_4O_{11}$ units.

to the three compositions $n = 3.1 \pm 0.15$, $n = 2.15 \pm 0.15$ and $n = 0.15 \pm 0.15$. (In a sake of simplification, we will write in the following $n = 3$, $n = 2$ and $n = 0$ respectively.)

For all substitutional cations, and also for the protonated compounds, X-ray powder spectra have shown that the $(Sb_4O_{11})^{2-}$ framework is not affected by the chemical exchange. A single crystal X-ray diffraction study of $H_2Sb_4O_{11} \cdot 3H_2O$ has been performed at 300 K to locate the oxygen atoms O_c of the protonated species H_2O, H_3O^+, ... in the channels of the structure. Important thermal motions did not allow a complete structure determination, but we can nevertheless conclude that distances between channel oxygens O_c are of the order of 2.7–2.8 Å which is favourable for hydrogen bonding. A X-ray diffraction study at 77 K is now in progress to completely elucidate this point. A neutron diffraction study will then allow to precise location of hydrogen atoms.

The proton conductivity measurements have been performed on metallized pellets of polycrystalline materials. The results have been reported in ref. [9] and are shown in fig. 3. No measurable conductivity is found in $H_2Sb_4O_{11}$, but $H_2Sb_4O_{11} \cdot 3H_2O$ possesses a very high ionic conductivity with two successive thermally activated regimes with a break at 250 K. The activation energy is equal to 0.67 ± 0.03 eV below this temperature and to 0.42 ± 0.03 eV above. The compound $H_2Sb_4O_{11} \cdot 2H_2O$ also exhibits two temperature regimes with almost identical values of the activation energies: $E = 0.69 \pm 0.03$ eV for $T < 340$ K and $E = 0.45 \pm 0.03$ eV for $T > 340$ K, but it is less conductive by more than three orders of magnitude.

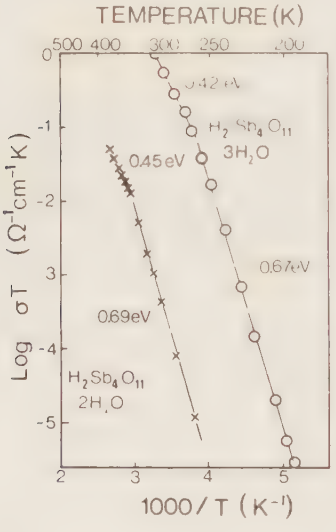

Fig. 3. Temperature dependence of the proton conductivity in $H_2Sb_4O_{11} \cdot 3H_2O$ and $H_2Sb_4O_{11} \cdot 2H_2O$ from ref. [9]. An accidental underestimation of σT by a factor ten made in fig. 2 of ref. [9] is corrected here.

3. NMR dipolar spectra

In the present study of these antimonic acids, our purpose is to infer from proton NMR spectra the nature and concentration of the chemical species present in the three compositions $n = 0$, $n = 2$ and $n = 3$. From the formula $H_2Sb_4O_{11} \cdot nH_2O$, we see that $2n + 2$ protons and n oxygen atoms O_c are present in the channels. They can combine to give various chemical species such as H_2O_c, $H_3O_c^+$, $H_5O_{c2}^+$, $H_7O_{c3}^+$, ... but we must also consider the possible trapping of protons on oxygen atoms of the framework O_f to form O_fH hydroxyl groups. Proton NMR is an interesting tool to study the nature of the chemical species existing in the structure because the different possible species give different dipolar spectra: Single protons, as in OH groups, give a single line broadened by dipole–dipole interactions with other protons and with other nuclei of non-zero spin present in the framework. In a H_2O molecule or a H_3O^+ ion, strong dipole–dipole interactions between protons (intramolecular interactions) result in a spectrum with a fine structure [12]. In a solid, this spectrum is broadened by intermolecular interactions and, in a polycrystalline sample, it is also broadened by the effect of the distribution in the orientation of microcrystals. Nevertheless, a fine structure remains which is characteristic of the geometry of the molecules. For example, Pake [13] has shown that the derivative absorption spectrum of a pair of spins 1/2 in dipolar interaction exhibits two main peaks separated by a magnetic field ΔH which is proportional to r^{-3}, where r is the proton–proton distance inside the molecule. In the case of a water molecule in a solid, r is around 1.6 Å [14] and ΔH is around 12 G. In the same way, Andrew and coworkers [15,16] and Richards and Smith [17] have examined the case of three spins 1/2 at the corners of a triangle. For an equilateral triangle, the derivative absorption spectrum shows a narrow component flanked by two

peaks at $\pm\Delta H/2$. Here again ΔH is proportional to the inverse of the third power of the proton–proton distance r. In the case of oxonium ion H_3O^+, r is of the order of 1.7 Å and ΔH is around 19 G. Species of higher order of hydration as $H_5O_2^+$ and $H_7O_3^+$ have also been experimentally studied [18,19] but no computational method has been developed to simulate the spectra.

The experimental spectra obtained in $H_2Sb_4O_{11} \cdot nH_2O$ are shown in fig. 4. It was necessary to work in the rigid-lattice regime, i.e. at low enough temperature to avoid motion narrowing of the resonance line due to molecular rotations and ionic diffusion [10]. For $H_2Sb_4O_{11}$, we have worked at liquid nitrogen temperature, using a V-4200 Varian wide-line spectrometer. For $H_2Sb_4O_{11} \cdot 2H_2O$ and $H_2Sb_4O_{11} \cdot 3H_2O$ we

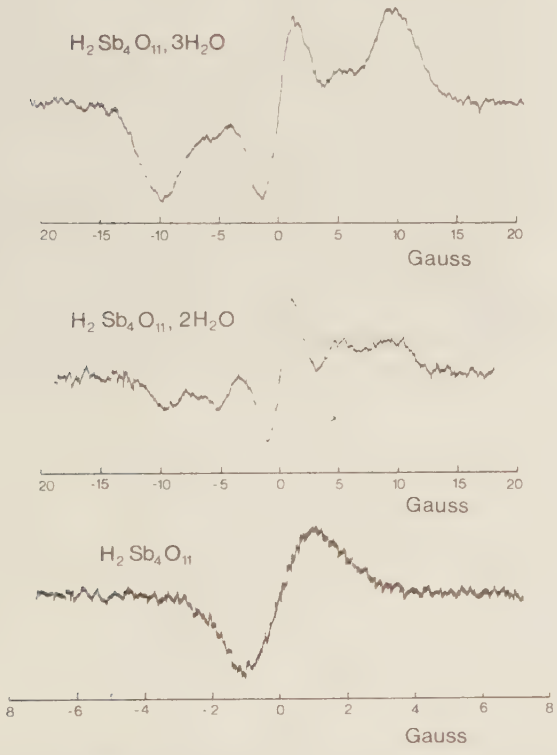

Fig. 4. Derivative absorption NMR spectra recorded in a field of 3.5 kG at 4.2 K for $H_2Sb_4O_{11} \cdot 3H_2O$ and $H_2Sb_4O_{11} \cdot 2H_2O$ and at 77 K for $H_2Sb_4O_{11}$. Experimental conditions are as follows. For $H_2Sb_4O_{11} \cdot 3H_2O$: magnetic field sweep rate dH_0/dt = 3 G/min; peak-to-peak modulation H_m = 1 G, peak-to-peak rf field H_1 = 10 mG. For $H_2Sb_4O_{11} \cdot 2H_2O$, dH_0/dt = 3 G/min; H_m = 1 G, H_1 = 8 mG. For $H_2Sb_4O_{11}$, dH_0/dt = 1.56 G/min, H_m = 0.35 G, H_1 = 14 mG.

have recorded the NMR spectra at liquid helium temperature, using a bridge spectrometer based on a rf hybrid junction [20]. This method offers the advantage that the single coil, immersed in liquid helium, can arrange to suit the sample shape in order to optimize the filling factor. In all cases, the resonance frequency was 16 MHz. We can easily distinguish between $H_2Sb_4O_{11} \cdot 2H_2O$ and $H_2Sb_4O_{11} \cdot 3H_2O$ on one hand and $H_2Sb_4O_{11}$ on the other hand.

The latter presents no structure and consists of a single line of nearly gaussian shape. As said above, this shows that protons are magnetically isolated from each other, in accordance with the fact that very few H_2O_c or $H_3O_c^+$ can exist since the channel oxygen concentration is vanishingly small. As already stated, we expect in this case the protons to be attached to framework oxygen atoms to form OH hydroxyl groups. We have verified this assumption by analyzing the second moment M_2 of the resonance line. The experimental value is $M_{2,exp} = 1.25 \pm 0.20$ G^2. Using the Van Vleck formula we have calculated M_2, first assuming that protons sit at the center of the regular channel sites (sites for K^+ in $K_2Sb_4O_{11}$, see fig. 2). In that case, we obtain $M_2 = 0.60$ G^2. This value is the sum of a heteronuclear contribution of 0.21 G^2 due to interaction with ^{123}Sb and ^{125}Sb nuclei and of a homonuclear contribution of 0.39 G^2. The disagreement between the experimental value and this calculated value rules out the proton position assumed above. If now we assume the protons to be attached to framework oxygens O_f, the nearest-neighbour proton-antimony distance can become equal to 2.5 Å instead of 3.4 Å for the previous hypothesis. This would give an increase of the heteronuclear contribution by a factor about 4, making compatible the calculated and experimental values of M_2. This demonstrates that the protons are involved in OH groups with oxygen atoms of the framework. Therefore, we can now write the chemical formula of $H_2Sb_4O_{11}$ as $Sb_4O_9(OH)_2$.

The NMR spectra of $H_2Sb_4O_{11} \cdot 3H_2O$ and $H_2Sb_4O_{11} \cdot 2H_2O$ both consist of a narrow component flanked by two pairs of peaks of unequal intensity at ± 10 G and ±5.5 G. This indicates the presence of a certain amount of H_3O^+ ions and H_2O molecules in the two compounds. We can rule out the existence of species of higher order of hydration as $H_5O_2^+$ and $H_7O_3^+$ because they give broader spectra [18,19] and also because they require oxygen–oxygen distances

shorter than 2.5 Å [21] which is incompatible with our single crystal X-ray results. In the following of this section, we therefore try to simulate the experimental spectra by adding weighted calculated NMR spectra of hydroxylic protons, oxonium ions and water molecules. This will be made in a first model by assuming all these components to be independent. We will see that only the $H_2Sb_4O_{11} \cdot 3H_2O$ spectrum can be satisfactory fitted to this model. A good simulation of the $H_2Sb_4O_{11} \cdot 2H_2O$ will require the introduction of a three-spin configuration having an isosceles triangle geometry. This configuration has been calculated by Andrew and coworkers [15,16] and by Richards and Smith [17] and Dorémieux-Morin [22, 23] has used it to interpret the experimental spectra of a number of hydrated acids and salts. We will show in the next section that in our case this configuration can be due to the association of a water molecule with an hydroxylic proton.

In the first model (model 1), we have assigned one magnetic configuration to each chemical species: an equilateral triangular configuration for $H_3O_c^+$, a pair configuration for H_2O_c and an isolated proton for O_iH. For the pair and triangular configurations the shape function of the powder spectrum is drawn from theoretical works of refs. [13] and [15–17] respectively and it is broadened by a gaussian function of second moment β^2: $g(h) = (2\pi\beta^2)^{-1/2} \exp(-h^2/2\beta^2)$, which describes intermolecular interactions with protons of neighbouring molecules and with antimony nuclei. This simulation method uses the following parameters: weight factors ω_3, ω_2 and ω_1, proton–proton distances R_3 and R_2 and broadening parameters β_3, β_2 and β_1 where subscripts 3, 2 and 1 refer to H_3O^+, H_2O and OH respectively. We have then to deal with eight parameters but, ω_1, ω_2 and ω_3 are linked by the obvious relation $\omega_1 + \omega_2 + \omega_3 = 1$ and the charge compensation of the $(Sb_4O_{11})^{2-}$ framework by H_3O^+ ions and OH groups requires that $\omega_1 + \omega_3/3 = (n+1)^{-1}$. Besides, values of R_2 and R_3 must be realistic (R_2 close to 1.6 Å and R_3 close to 1.7 Å) and β_1, β_2 and β_3 must have the same order of magnitude, and must be larger in $H_2Sb_4O_{11} \cdot 3H_2O$ than in $H_2Sb_4O_{11} \cdot 2H_2O$, and larger, for the two compounds, than the square root of the experimental second moment found is $H_2Sb_4O_{11}$ because of the denser channel population. Using this model, we find a satisfactory fit to the experimental spectrum of $H_2Sb_4O_{11} \cdot 3H_2O$. The solution is represented in fig. 5. The values of the parameters used for this fit are given in table 1. They are in general agreement with what we expect from the above discussion. In particular, the proton–proton distances found for H_3O^+ and H_2O are typical of the known geometry of these molecules in a solid [14,21].

In the second model (model 2), we have considered

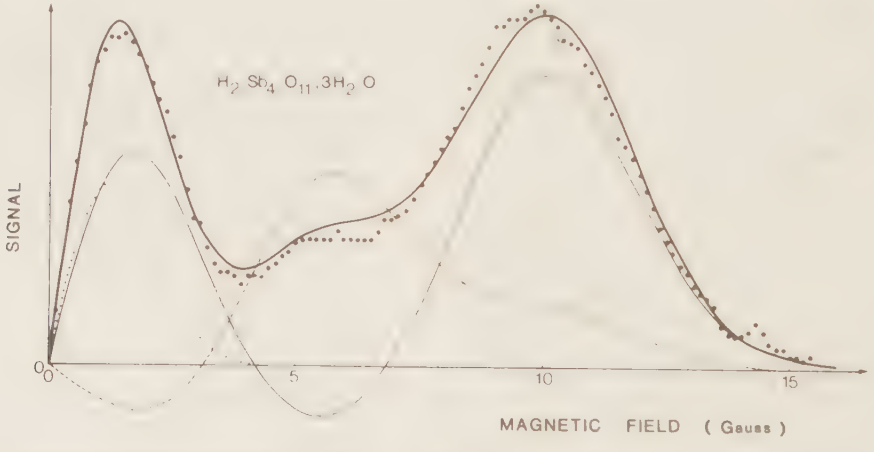

Fig. 5. Simulation of the experimental spectrum of $H_2Sb_4O_{11} \cdot 3H_2O$ using model 1 explained in the text. The experimental spectrum is represented by heavy dots. Heavy solid line is the total spectrum calculated with parameters given in table 1. The contribution of the equilateral triangular configuration due to H_3O^+, the pair configuration due to H_2O and the isolated protons OH are represented by: ——, – – – and ..., respectively. Only half of the spectrum is displayed.

Table 1
Parameters used in the numerical simulation of fig. 5 (model 1)

	Equilateral triangular configuration			Pair configuration			Isolated proton	
	ω_3	R_3	β_3	ω_2	R_2	β_2	ω_1	β_1
$H_2Sb_4O_{11} \cdot 3H_2O$	0.66	1.66 Å	1.86 G	0.31	1.61 Å	1.74 G	0.025	1.20 G

the possible existence of an isosceles configuration with the two protons of a water molecule making the base of the triangle and a remote proton the last corner. (We will discuss the chemical aspect of this configuration in the next section.) If the ratio λ between the length of the unequal sides of the triangle is not very large, we must consider intraconfiguration dipolar interactions between the three spins. We note that the case $\lambda = 1$ corresponds to an equilateral triangular configuration and that for large values of λ – in fact $\lambda \gtrsim 1.7$ [23] – the isosceles configuration is equivalent to the superposition of one pair configuration and one magnetically isolated proton. Compared to model 1, model 2 can therefore give additional solutions which would contain isosceles configurations with λ values between 1 and 1.7. We have found good simulations of our experimental spectra by a superposition of the three following configurations: equilateral triangle for H_3O^+ (relative weight ω_3, proton–proton distance R_3, broadening parameter β_3), isosceles triangle as described above (relative weight ω'_3, base length R'_3, side length R''_3, broadening parameter β'_3) and pair configuration for any remaining H_2O (ω_2, R_2, β_2). Here, the following relations must link ω_3, ω'_3 and ω_2: $\omega_3 + \omega'_3 + \omega_2 = 1$ and $\omega_3/3 + \omega'_3/3 = (n+1)^{-1}$ and R_3 must be close to 1.7 Å and R_2 and R'_3 close to 1.6 Å. The fit of the experimental spectra to model 2 are represented in figs. 6 and 7 for $H_2Sb_4O_{11} \cdot 3H_2O$ and $H_2Sb_4O_{11} \cdot 2H_2O$, respectively. The parameters that we have used are given in table 2. Here again, the parameters R and β are realistic. In the case of $H_2Sb_4O_{11} \cdot 2H_2O$, we remark that no pair configuration is needed to describe the experimental spectrum.

4. Discussion

In this section, we draw chemical conclusions from

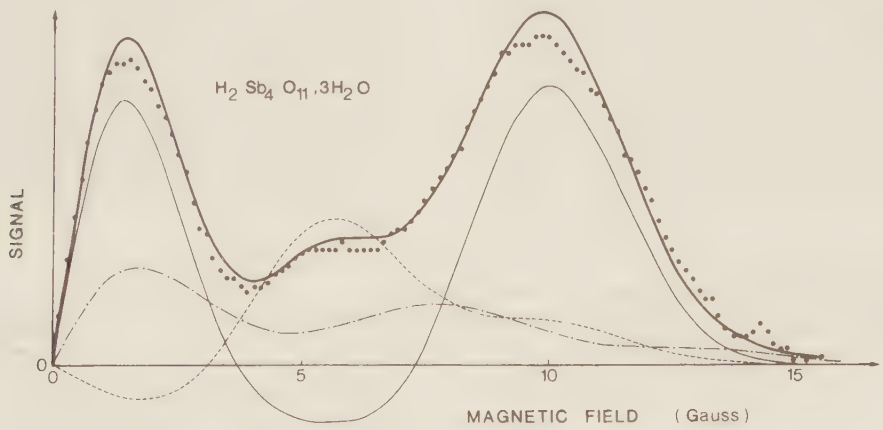

Fig. 6. Simulation of the $H_2Sb_4O_{11} \cdot 3H_2O$ experimental spectrum using model 2 (see text). The experimental spectrum is represented by heavy dots. The heavy solid line represents the total spectrum calculated with the parameters given in table 2. The contributions of the regular triangle configuration (H_3O^+), the isosceles configuration (H_2O–OH) and the pair configuration (remaining H_2O) are represented by : ——, –·–·– and ---, respectively. Only half of the spectrum is displayed.

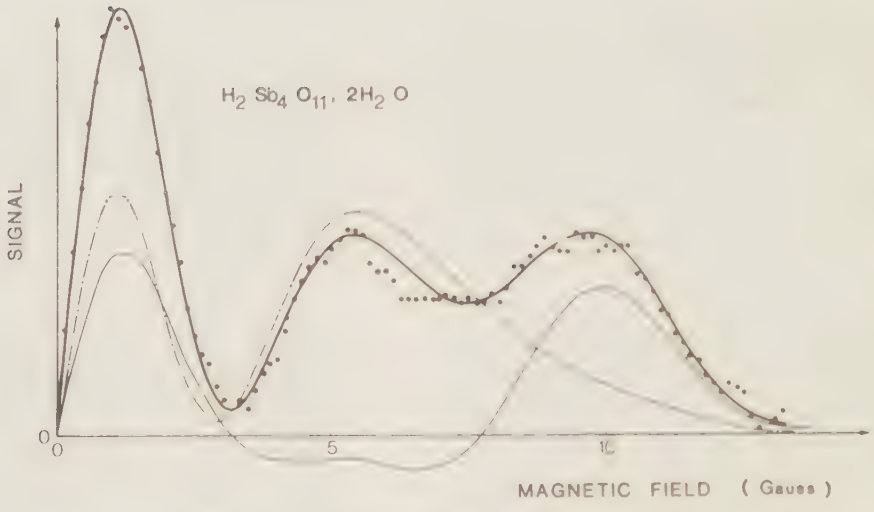

Fig. 7. Same as fig. 6 for $H_2Sb_4O_{11} \cdot 2H_2O$.

the preceding simulations of the experimental NMR spectra and we discuss the possible implications on the conduction mechanism in the two hydrated compounds.

The chemical interpretation of the result obtained for $H_2Sb_4O_{11} \cdot 3H_2O$ using model 1 is obvious, since included in the model: The three different contributions are due to the three well-defined chemical species H_3O^+, H_2O and OH. Their concentrations are respectively proportional to $\omega_3/3$, $\omega_2/2$ and ω_1. The concentrations per $(Sb_4O_{11})^{2-}$ unit are given in table 3. Dealing with model 2, a complication arises from the chemical picture to give to the isosceles configuration. We think that this geometrical configuration can be due to a water molecule H_2O_c in hydrogen bonding with an oxygen atom of the framework, the two protons of the molecule making the base of the triangle, and the bonding hydrogen the third corner. As shown in fig. 8, the value of λ in this model is a probe of the strength of the bond and of the location of the bonding hydrogen, which can be attached either to O_c or to O_f if the bond has two potential wells. Large values of λ correspond to the bonding hydrogen on O_f (O_fH hydroxyl group) and small values of λ to the bonding hydrogen on O_c. In the first case, λ increases when the bond strength decreases. The two extreme situations correspond to a remote H_2O ($\lambda = \infty$) and to a remote H_3O^+ ($\lambda = 1$). Using proton–proton distances given in table 2, and assuming that the hydrogen bond is linear, we can estimate $O_c - O_f$ distances for such configuration in the two hydrated compounds: Assuming a constant distance of 1 Å between oxygen O_c and protons of a same water molecule, we obtain distances of 1.5 Å and 1.65 Å between O_c and the bonding proton for $H_2Sb_4O_{11} \cdot 2H_2O$ and $H_2Sb_4O_{11} \cdot 3H_2O$ respectively. Obviously, these distances are too

Table 2
Parameters used in the numerical simulations of figs. 6 and 7 (model 2)

	Equilateral triangular configuration			Isosceles configuration					Pair configuration		
	ω_3	R_3	β_3	ω'_3	R'_3	R''_3	β'_3	(λ)	ω_2	R_2	β_2
$H_2Sb_4O_{11} \cdot 3H_2O$	0.56	1.66 Å	1.53 G	0.19	1.48 Å	2.37 Å	1.63 G	(1.60)	0.25	1.62 Å	1.67 G
$H_2Sb_4O_{11} \cdot 2H_2O$	0.41	1.66 Å	1.23 G	0.59	1.64 Å	2.21 Å	1.23 G	(1.35)	0		

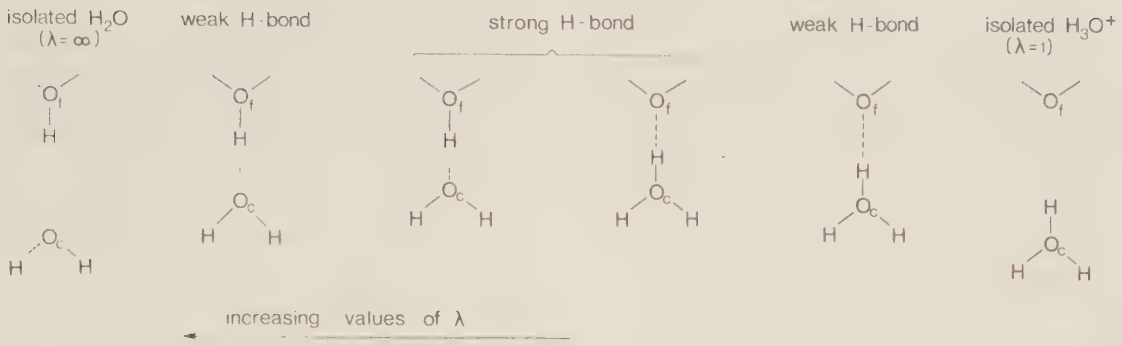

Fig. 8. The chemical picture for the isosceles configuration. The two protons of the water molecule H_2O_c make the base of the triangle. The proton of the hydrogen bond between O_c and the oxygen atom of the framework O_f makes the third corner of the triangle. If λ is the ratio between length of unequal sides of the triangle, large values of λ correspond to the bonding hydrogen attached to the framework oxygen (O_fH hydroxyl group) and λ measures the strength of the hydrogen bond. The two extreme cases correspond to an isolated H_2O ($\lambda = \infty$) and an isolated H_3O^+ ($\lambda = 1$).

long for the bonding proton to be attached to O_c. It is therefore attached to O_f and if we again assume a value of 1 Å for the bonding proton–O_f distance, we finally obtain O_f–O_c distances of 2.5 Å and 2.65 Å for the two compounds, respectively. These two values can be considered as typical for hydrogen bonds of respectively large and medium strength between two oxygen atoms in a solid [24]. With this chemical picture of the isosceles configuration, we can now infer from table 2 the concentrations of the chemical species: The concentration of oxonium ions is proportional to $\omega_3/3$, the total concentration of water molecules is proportional to $\omega_3'/3 + \omega_2/2$ and the concentration of OH is proportional to $\omega_3'/3$. The results are given in table 3 for the two compounds. We note that for $H_2Sb_4O_{11} \cdot 3H_2O$, the concentrations obtained with model 2 are close to those obtained from model 1. This is not surprising if we consider the large value of λ ($\lambda = 1.6$) obtained for the isosceles configuration of model 2 in this compound. In fact, we think that the two solutions found for this compound can correspond to two different approaches of the same physical situation. From table 3 we can see that the main effect of the hydration from $n = 0$ to $n = 3$ is a decrease in the number of OH and an increase in the number of H_3O^+. This is not surprising if one reminds that the compound is acidic.

Table 3
Concentrations per $(Sb_4O_{11})^{2-}$ unit of the chemical species: H_3O^+, H_2O and OH

		$c(H_3O^+)$	$c(H_2O)$	$c(OH)$
$H_2Sb_4O_{11} \cdot 3H_2O$	model 1	1.80	1.25	0.20
	model 2	1.50	1.50	0.50
$H_2Sb_4O_{11} \cdot 2H_2O$	model 2	0.83	1.17	1.17
$H_2Sb_4O_{11}$		0	0	2

We can finally replace the empirical chemical formula $H_2Sb_4O_{11} \cdot nH_2O$ by the following relevant formula:

$$(H_3O)_{2-x}Sb_4O_{11-x}(OH)_x \cdot (n + x - 2)H_2O\,.$$

For $n = 0$ and $n = 2$, we have found $x = 2$ and $x = 1.2$ respectively. For $n = 3$ the two solutions $x = 0.5$ and $x = 0.2$ are obtained dependent upon whether or not some of the water molecules are bonded to the framework. The two fit being equally good, we cannot favour either of these two solutions.

As discussed in the introduction, coexistence of oxonium ions and water molecules is an indication of possible occurence of a Grotthuss-type mechanism for proton conduction. Further arguments for this mechanism will be given in ref. [10]. From this point of view, it is interesting to compare the conductivity results in $H_2Sb_4O_{11} \cdot 2H_2O$ and $H_2Sb_4O_{11} \cdot 3H_2O$ given in fig. 3. In the following we examine possible explanations to account for the striking variation, by more than three orders of magnitude, in the measured conductivities. This could have been explained by assuming a small concentration of H_3O^+ or of H_2O in $H_2Sb_4O_{11} \cdot 2H_2O$, i.e. a small concentration of pro-

ton donor or proton acceptor molecules, following the scheme of fig. 1. But the present work invalidates this assumption since we have shown that each compound roughly contains the same number of oxonium ions and water molecules. On the other hand, the difference in bond strengths of the water molecules to the framework, as discussed above, could be a source of differing conductivity behaviour if some of the molecular motions of H_2O were rate determining in the conduction process. But the fact that the activation energies are the same for the two compounds and in the two temperature regimes indicates that the rate determining steps are indeed the same. Finally, we think that the explanation for the large difference in conductivity is due to the different overall populations of the channel sites. In $H_2Sb_4O_{11} \cdot 3H_2O$, the channel population is high which favours a continuous hydrogen bond network, while in $H_2Sb_4O_{11} \cdot 2H_2O$ this network would be interrupted because of the lower H_2O and H_3O^+ concentrations. We expect the X-ray and neutron structural studies to clarify this point and test the chemical ideas proposed in the present paper.

References

[1] P.G. Dickens, D.J. Murphy and T.K. Halstead, J. Solid State Chem. 6 (1973) 370.

[2] R.C.T. Slade, T.K. Halstead and P.G. Dickens, J. Solid State Chem. 34 (1980) 183.

[3] M.A. Butler and R.M. Biefeld, Phys. Rev. B19 (1979) 5455.

[4] N. Baffier, J.C. Badot and Ph. Colomban, Solid State Ionics 2 (1980) 107.

[5] K.F. Yu Yao and J.T. Kummer, J. Inorg. Nucl. Chem. 29 (1967) 2543;
H. Saalfeld, H. Mathies and S.K. Datta, Ber. Deutsch Keram. 45 (1968) 212;
Ph. Colomban, J.P. Boilot, A. Kahn and G. Lucazeau, Nouv. J. Chim. 2 (1978) 21.

[6] J.O.M. Bockris and A.K.N. Reddy, Modern electrochemistry, Vol. 1 (Plenum Press, New York, 1979) ch. 5.

[7] D. Gourier and B. Sapoval, J. Phys. C12 (1979) 3587.

[8] Y. Kakiuchi, H. Shono, H. Komatsu and K. Kigoshi, J. Chem. Phys. 19 (1951) 1069.

[9] Y. Piffard, M. Dion and M. Tournoux, C.R. Acad. Sci. C290 (1980) 437. (In this paper conductivity values have accidentally been given in Ω^{-1} mm^{-1} which leads to an underestimation of σ by a factor ten. This has been corrected in fig. 3 of the present paper.)

[10] H. Arribart and Y. Piffard, to be published. A brief report is given in:
H. Arribart and Y. Piffard, Bull. Mag. Res. 2 (1980) 258.

[11] H.Y.-P. Hong, Acta Cryst. B30 (1974) 945.

[12] A. Abragam, The principles of nuclear magnetism (Oxford University Press, Oxford, 1961) ch. 7.

[13] G.E. Pake, J. Chem. Phys. 16 (1948) 327.

[14] L.W. Reeves, in: Progress in nuclear magnetic resonance spectroscopy (Pergamon Press, Oxford, 1969) ch. 4.

[15] E.R. Andrew and R. Bersohn, J. Chem. Phys. 18 (1950) 159.

[16] E.R. Andrew and N.D. Finch, Proc. Phys. Soc. 70B (1957) 980.

[17] R.E. Richards and J.A.S. Smith, Trans. Faraday Soc. 48 (1952) 675.

[18] M.-H. Herzog-Gance, J. Potier and A. Potier, Adv. Mol. Relax. Processes 18 (1981) 31.

[19] H.-M. Herzog-Gance, J. Potier and A. Potier, Adv. Mol. Relax. Processes 20 (1981) 165.

[20] M.P. Klein and D.E. Phelps, Rev. Sci. Instrum. 38 (1967) 1545.

[21] J.-O. Lundgren and I. Olovsson, in: The hydrogen bond – recent developments in theory and experiments, eds. P. Schuster et al. (North-Holland, Amsterdam, 1976) p. 471.

[22] C. Dorémieux-Morin, J. Magn. Res. 21 (1976) 419.

[23] C. Dorémieux-Morin, J. Magn. Res. 33 (1979) 505.

[24] A.F. Wells, Structural inorganic chemistry (Oxford University Press, Oxford, 1962) p. 287.

III.LE MECANISME GROTTHUSS ET LA RELAXATION MAGNETIQUE DES PROTONS.

Résumé de l'article :

Dans l'article suivant, nous rapportons les résultats de mesures de relaxation nucléaire dans HSb3 entre 4.2 et 380 K. Les phénomènes mis en évidence jusqu'à 170 K ne sont qu'indirectement liés à la conduction protonique, le rétrécissement de la raie de résonance dû à la diffusion des protons ne commençant qu'à 170 K (voir fig.2). Deux faits importants illuminent la compréhension du mécanisme de diffusion des protons :

1)Le comportement du second moment total et de la largeur de raie centrale en fonction de la température (fig.2) montre que des rotations moléculaires participent au processus de diffusion. Ceci n'est interprétable que par un mécanisme de type Grotthuss pour lequel des rotations d'H_3O^+ ou d'H_2O sont indispensables à une diffusion à longue distance (voir fig. 0.1 de l'introduction générale et fig.1 de l'article précédent).

2) La variation de la largeur de raie en fonction de la température au-dessus de 170 K se fait en deux régimes bien distincts de part et d'autre de 270 K (fig.3). Les paramètres (énergie d'activation et préfacteur) obtenus pour le régime basse température sont caractéristiques d'une rotation moléculaire classique, alors que ceux obtenus pour le régime haute température peuvent s'interpréter qualitativement en terme de saut de proton, assisté par effet tunnel, dans une liaison hydrogène. Ces deux mouvements élémentaires doivent être associés en série pour permettre d'interpréter les résultats expérimentaux (voir fig. 4). Encore une fois tout ceci est parfaitement compatible avec un mécanisme de type de Grotthuss.

En outre, les ressemblances entre les dépendances en température de la conductivité (fig.3 de l'article précédent) et de la largeur de raie (proportionnelle à T_2^{-1}) prouvent que la diffusion d'hydrogène, à laquelle la RMN est sensible, et la conduction ionique sont très étroitement corrélées. Un désaccord existe toutefois entre les valeurs d'énergie d'activation mesurées par les deux techniques, ce que nous discuterons brièvement dans la section suivante.

Solid State Communications, Vol. 45, No. 7, pp. 571–575, 1983.
Printed in Great Britain.

0038–1098/83/070571–05$03.00/0
Pergamon Press Ltd.

INDICATION FROM NMR OF GROTTHUSS MECHANISM FOR PROTON CONDUCTION IN $H_2Sb_4O_{11}\cdot nH_2O$

H. Arribart

Laboratoire de Physique de la Matière Condensée*, Ecole Polytechnique, 91128 Palaiseau, France

and

Y. Piffard

Laboratoire de Chimie des Solides†, Université de Nantes, 44072 Nantes, France

(*Received* 4 *October* 1982 *by M. Balkanski*)

We have measured the second moment, the linewidth and the relaxation times T_1 and T_2 of the ^1H magnetic resonance signal from 4.2 to 380 K in the fast proton conductors $H_2Sb_4O_{11}\cdot nH_2O$. Our results reveal that the high ionic conductivity of these materials is due to a Grotthuss-type proton diffusion mechanism with a succession of molecular reorientations of H_3O^+ ions or H_2O molecules and of proton jumps from H_3O^+ to H_2O.

1. INTRODUCTION

THE CRYSTALLINE ANTIMONIC acid $H_2Sb_4O_{11}\cdot nH_2O$ ($n = 2$ and $n = 3$) is an inorganic ion-exchange material [1]. It possesses very high protonic conductivies: σ values of $3 \times 10^{-3}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$ and $1 \times 10^{-6}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$ have been measured at room temperature for $n = 3$ and $n = 2$, respectively [1]. Following the classification of fast proton conductors proposed by England *et al.*, it must be considered as a "framework hydrate" [2]: The structure consists of a covalent $(Sb_4O_{11})^{2-}$ framework, leaving intercrossing channels in which the protonated species are located. Wide-line NMR experiments at low temperature have shown that H_3O^+ ions, H_2O molecules and OH groups coexist in the channels [3]. At liquid helium temperature, the correct formulation of the compound is $(H_3O)_{2-x}Sb_4O_{11-x}(OH)_x\cdot(n-2+x)$ H_2O, with $x = 1.2$ for $n = 2$ and $x = 0.2$–0.5 for $n = 3$ (we will see below that x is in fact slightly temperature dependent). The exact location of channel oxygen atoms and hydrogen atoms is not known at the present time, but from a preliminary X-ray single crystal study we have inferred short oxygen–oxygen distances (about 2.8–2.9 Å) favourable for hydrogen bonding. All these results suggest the existence of a continuous network of hydrogen bonds and we can then think to a conduction mechanism similar to the Grotthuss mechanism in aqueous acids [4], with H^+ jumps within the hydrogen bond followed by H_3O^+ or H_2O molecular reorientations. Although this mechanism is often assumed in fast proton conductors [5], experimental proofs of its existence are generally lacking. By contrast, the NMR results that we report in the present letter give a strong and direct indication for this mechanism in $H_2Sb_4O_{11}\cdot nH_2O$. In particular, the T_2 temperature dependence evidences two distinct motions that we can identify with the two basic motions (rotation and jump) required by the Grotthuss process.

2. EXPERIMENTAL RESULTS

The powdered samples have been prepared following the method previously described by Piffard *et al.* [1]. The degree of hydration was monitored by thermogravimetric analysis. The samples were sealed in one centimeter diameter pyrex ampoules, under helium atmosphere. It was then possible to keep stable the composition $n = 3$ up to 380 K, a temperature at which it is no longer stable in normal conditions. The ^1H NMR signal has been studied from 4.2 to 380 K. The wide-line spectra have been recorded at 8 and 16 MHz using either a Varian spectrometer for temperatures above 90 K or a home-made bridge spectrometer between 4.2 and 100 K. Pulsed experiments have been performed using a home-made spectrometer operated at 4.8 and 20 MHz. The spin–spin relaxation time T_2 was measured by the usual $\pi/2 - \tau - \pi$ echo sequence. The spin–lattice relaxation time T_1 was measured by the $(\pi/2)_n - \tau - \pi/2$ sequence when $T_1 \gg T_2$ or by the $\pi - \tau - \pi/2$ sequence when $T_1 \sim T_2$.

We mainly present here the results obtained in $H_2Sb_4O_{11}\cdot 3H_2O$ which has the highest conductivity [1] and for which the interpretation of the NMR data is more simple. Selected spectra recorded at various

*Groupe de Recherche du Centre National de la Recherche Scientifique No. 38.

†Laboratoire Associé au Centre National de la Recherche Scientifique No. 279.

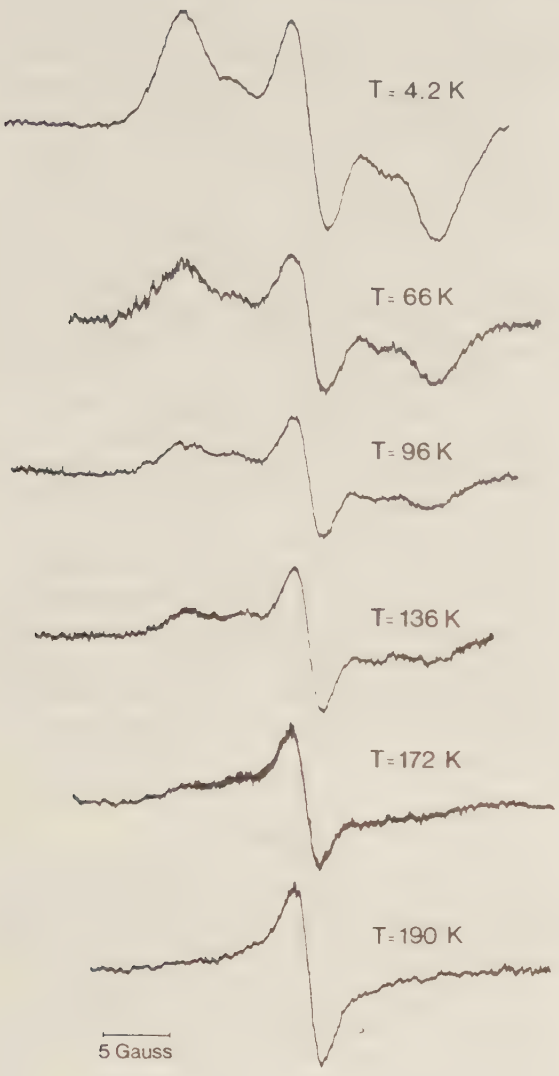

Fig. 1. Evolution of the ^1H NMR derivative absorption spectra between 4.2 and 190 K. The peaks separated by 20 G characterize H_3O^+ and those separated by 11 G characterize H_2O. The NMR frequency was 16 MHz.

temperatures between 4.2 and 190 K are shown in Fig. 1. We recall [3] that the fine structure observed in these spectra is due to intramolecular dipolar interactions between protons belonging to the same ion or molecule. The peaks at ± 10 G are due to H_3O^+ ions, the peaks at ± 5.5 G to H_2O molecules and the central peaks are the superposition of the signal of hydroxylic protons and of the central component of the H_3O^+ spectrum. The width of this central signal probes the strength of the intermolecular dipolar interactions between protons belonging to different ions or molecules and between protons and antimony nuclei. From the theory of the motion narrowing we know that the intramolecular interactions can be reduced by local molecular motions, such as H_3O^+ or H_2O rotations, while long range diffusion is necessary to reduce the intermolecular interactions. The temperature dependence of the total second moment of the experimental spectrum and of the peak-to-peak width of its central component are shown in Fig. 2. Results of T_1 and T_2 measurements are given in Fig. 3. In the same figure also appear the wide-line results for which the peak-to-peak linewidth δH_{pp} has been converted into a relaxation time using formula $T_2^{-1} = \sqrt{3}/2\,\delta H_{pp}$ which is valid when the line has a lorentzian shape. Between 220 and 250 K the values used for δH_{pp} result of a rough deconvolution of the experimental line shape from the shape function due to the external field inhomogeneity.

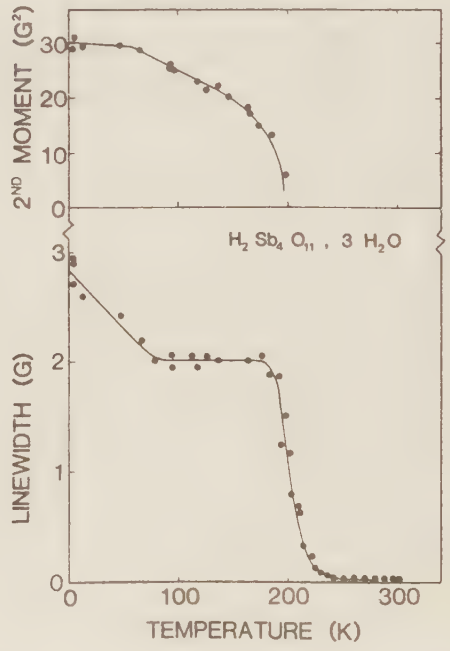

Fig. 2. Variation of the total second moment and of the linewidth of the central component of the NMR spectrum as a function of temperature.

Starting from liquid helium temperature we observe a continuous decrease of the second moment and of the width of the central line. This narrowing occurs in three steps (see Fig. 2).

From 4.2 to about 70 K we observe a partial narrowing of the central component of the spectrum whose width decreases from 2.8 to 2.0 G, while the second moment decreases only very slightly. The origin of this narrowing is not well understood. We think it can be due to a local motion of hydroxylic protons such as a flipping of the OH bond; at so low temperatures it is clear that only tunneling assisted motions could be efficient.

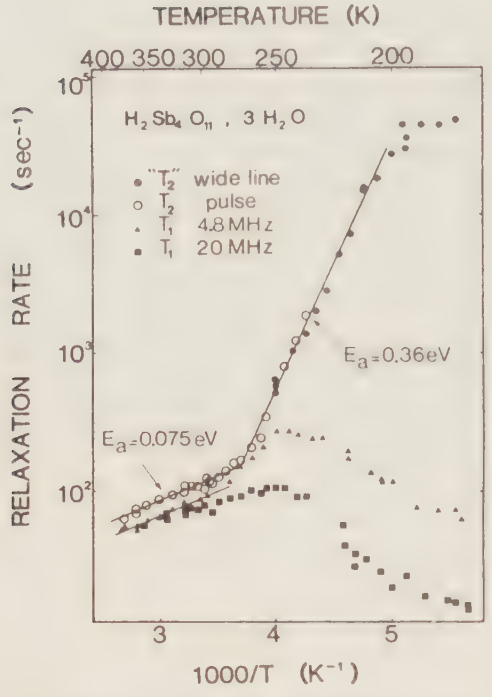

Fig. 3. Variation of the relaxation rates T_1^{-1} and T_2^{-1} as a function of inverse temperature.

From 70 to 170 K, the linewidth remains constant, but the second moment appreciably decreases. We can see in Fig. 1. that in this temperature range, it is the relative intensities of the different peaks rather than their positions and width which vary. Therefore, this narrowing is not due to a motion but to a variation in the concentrations of the different species: The number of H_3O^+ decreases while the number of H_2O and OH increases. We conclude to the existence of a temperature dependent chemical equilibrium such as

$$(Sb_4O_{11})^{2-} + 2H_3O^+ \xrightarrow{T\uparrow} Sb_4O_9(OH)_2 + 2H_2O$$

The spectra obtained in this temperature range could be analyzed as described in [3] in order to study the quantitative temperature dependence of this reaction but for the following, we just retain that the concentrations of H_3O^+ and H_2O are still of the same order of magnitude at temperatures where the proton conductivity and the translational NMR narrowing become appreciable.

The strong narrowing due to the proton diffusion begins at 170 K. The spectrum collapses into a single line which progressively becomes Lorentzian and whose width decreases to a steady value determined by the inhomogeneity of the electromagnet. The T_2 temperature dependence of Fig. 3 shows two well-separated regimes for this narrowing: T_2 strongly depends on temperature below 270 K and weakly above. At high temperature, the regime of "extreme narrowing", with $T_1 \sim T_2$, is reached. This confirms the very fast and long range diffusion of the protons. That this diffusion is closely related to the protonic conduction is obvious when one compares the T_2 results of Fig. 3 with the conductivity results [1, 3] for which we also observe a break at about 270 K, with a strong temperature dependence below this temperature and a weaker one above. The occurence of a phase transition at this temperature can be precluded for the following reasons: (1) the X-ray powder pattern remains the same from 230 to 300 K, showing that the structure of the framework does not change. (2) We must also consider a possible order–disorder transition of protons in the hydrogen bonds, as observed in HUAs [6] and HUP [7] which are also fast proton conductors. As such a transition would affect the dielectric constant, we have measured ϵ between 235 and 280 K using complex impedance experiments. It has a high value, of the order of 100, probably due to large H-bond dipoles but does not present any accident around 270 K. (3) No peak is obtained by differential thermal analysis between 100 and 300 K, which rules out the occurence of a first order transition.

3. DISCUSSION

Two different conduction mechanisms are *a priori* possible in fast proton conductors like $H_2Sb_4O_{11}\cdot nH_2O$: a "vehicle mechanism" [8] in which the charge carriers would be the H_3O^+ ions diffusing as a whole or a Grotthuss mechanism with a succession of molecular reorientations and proton jumps on a hydrogen-bond network (see e.g. Fig. 1 of [3]). In the compound HUP, the lack of determinative experimental results has led to a controversy about the conduction process [8, 9]. For $H_2Sb_4O_{11}\cdot nH_2O$, we are now able to present strong arguments for a Grotthuss mechanism.

The high value of the proton conductivity of $H_2Sb_4O_{11}\cdot 3H_2O$ compared to the K^+ conductivity of $K_2Sb_4O_{11}$ [1] is a first argument for the Grotthuss mechanism. It is sustained by the temperature dependence of the second moment of the NMR spectrum: We observe above 170 K a simultaneous reduction of the intramolecular second moment, evidenced by the vanishing of the fine structure of the spectrum, and of the intermolecular second moment, evidenced by the narrowing of the central component. This behaviour is not consistent with the "vehicle mechanism" which would give a narrowing of the NMR signal in two distinct steps: a reduction of the intramolecular second moment due to H_3O^+ or H_2O rotations at temperatures between 100 and 200 K, followed at higher temperature

by a reduction of the intermolecular second moment due to the H_3O^+ diffusion. But it is consistent with a Grotthuss mechanism for which molecular rotations are part of the diffusion process and can therefore reduce the intramolecular, as well as intermolecular, second moments.

The two-regime variation of T_2 as a function of temperature above 170 K gives still a more direct evidence for the Grotthuss mechanism, as we discuss now. The potential experienced by protons submitted to this diffusion process can be schematized by an alternation of two different energy barriers for the rotation and for the jump as represented in Fig. 4. If τ_1 and τ_2 are the respective correlation times, we can show [10] that the effective correlation time for the diffusion is given by:

$$\tau_d = \tau_1 + \tau_2 \qquad (1)$$

This expression simply means that the two basic motions must occur *in series* in order to give long range diffusion. Then, at each temperature, it is the longest of τ_1 and τ_2 which limits the diffusion rate. If both τ_1 and τ_2 follow an Arrhenius law:

$$\tau_{1,2} = \tau^0_{1,2} \exp \frac{E_{a1,2}}{kT}, \qquad (2)$$

and if the relations $E_{a1} > E_{a2}$ and $\tau_1^0 < \tau_2^0$ hold – which will be verified below – we then expect two regimes: a low temperature regime governed by τ_1, with the high activation energy E_{a1} and a high temperature regime governed by τ_2, with the low activation energy E_{a2}. This perfectly agrees with the experimental results.

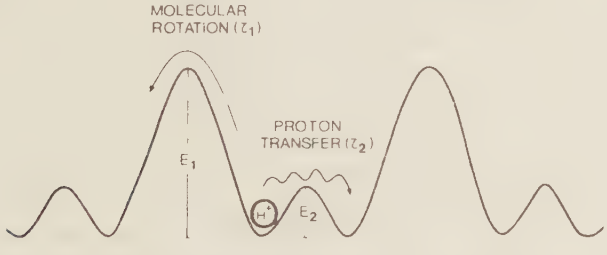

Fig. 4. Configurational diagram for the potential experienced by a proton submitted to a Grotthuss diffusion mechanism. The characteristic times τ_1 and τ_2 are for rotations and proton jumps, respectively. E_1 and E_2 are the energy barriers. The activation energy for the jump is not necessarily equal to E_2, due to quantal effects.

We quantitatively analyze our data using the BPP model [11]. The spin–lattice relaxation exhibits the characteristic features predicted by this model: T_1 has a minimum at a temperature which increases with the NMR frequency ω_0; it is independent of ω_0 above this temperature and increases with ω_0 below. We will not further discuss the T_1 temperature and frequency dependences on the low temperature side since the diffusional relaxation mechanism interfers with other mechanisms, probably due to paramagnetic impurities or to molecular rotations other than those involved in the diffusion process. The T_1 value at its mimimum is given by [12] $1/T_{1,\min} \sim \gamma^2 M'_2/\omega_0$ where M'_2 is the fraction of the second moment reduced by the motion. From the experimental value of $T_{1,\min}$ we calculate a M'_2 value of the order of 10 G^2, a value which is comparable with the second moment measured at 170 K and which is one order of magnitude larger than a typical intermolecular contribution. This constitutes an independent confirmation that the motion averages both intermolecular and intramolecular interactions.

In the BPP theory, T_2 is given by [12] $1/T_2 = \gamma^2 M_2^* \tau_d$ where M_2^* is the second moment at the onset of the motion narrowing. From equations (1) and (2), we calculate $E_{a1} = 0.36 \pm 0.02$ eV and $\tau_1^0 = 3 \times 10^{-15}$ sec between 180 and 260 K and $E_{a2} = 0.075 \pm 0.015$ eV and $\tau_2^0 = 6 \times 10^{-10}$ sec between 280 and 380 K. Another estimation of τ_1^0 can be obtained by writing the condition $\omega_0 \tau_d \sim 1$ at the temperature of the T_1 minimum measured at 4.8 MHz. We thus find $\tau_1^0 \sim 1 \times 10^{-15}$ sec, a value compatible with the first estimation.

Values of τ_1^0 and E_{a1} obtained for the low temperature regime are typical of a classical molecular rotation [13] and we can identify the activation energy E_{a1} with the barrier height E_1. By contrast, in the high temperature regime, E_{a2} is very small and τ_2^0 is abnormally long compared to usual phonon frequencies. This indicates a non-classical behaviour which can be explained if T_2 is governed in this temperature range by the rate of the proton jump in the hydrogen bond: Since the particle is light and the jump range short we can expect non negligible tunneling effects, which obviously lead to a weaker temperature dependence than for a classical jump above the energy barrier ($E_{a2} < E_2$). But, since no experimental data are available from other techniques, we cannot attempt any quantitative comparison with theoretical calculations which have been performed for this situation, for example in the case of hydrogen-bond solids [14] and of metal hydrides [15]. Low apparent activation energies and large apparent prefactors can also be found by NMR in case of diffusion at low dimensionality [16]. We think this is not the case in $H_2Sb_4O_{11}\cdot 3H_2O$ because we have no structural indication of low dimensionality and because we do not observe a T_1 frequency dependence at high temperature.

Finally, we conclude that the strong motion narrowing in $H_2Sb_4O_{11}\cdot 3H_2O$ is governed by classical

molecular rotations with an energy barrier of 0.36 eV below 270 K and by tunneling assisted proton jumps in the hydrogen bonds above 270 K. These two motions, occuring in series, give rise to the long range proton diffusion responsible for the high ionic conductivity. This conclusion also holds for $H_2Sb_4O_{11}\cdot 2H_2O$ for which the qualitative features of the conductivity [1, 3] and of the motion narrowing [17] are the same as in $H_2Sb_4O_{11}\cdot 3H_2O$. The discrepancy between the activation energies measured by conductivity and by NMR ($E_\sigma > E_{NMR}$) remains an open question. We first must remind that in conductivity measurements on pellets of polycrystalline materials, effects of grain boundaries and surface conductivity can perturb the measurement of the bulk conductivity, so that conductivity measurements on single crystals are necessary to verify this point. However, the behaviour $E_\sigma > E_{NMR}$ has also been found in HUP and HUAs with E_σ measured on single crystals. It has been explained assuming different dominant mechanisms for charge transport, measured by conductivity, and for hydrogen diffusion, to which NMR is sensitive [9]. The same explanation could hold in our case.

REFERENCES

1. Y. Piffard, M. Dion & M. Tournoux, *C. R. Acad. Sci.* **C290**, 437 (1980). In this paper conductivity values have accidentically been given in Ω^{-1} mm^{-1}, leading to an underestimation of σ by a factor of ten.
2. W.A. England, M.G. Cross, A. Hamnett, P.J. Wiseman & J.B. Goodenough, *Solid State Ionics*, **1**, 231 (1980).
3. H. Arribart, Y. Piffard & C. Dorémieux-Morin, *Solid State Ionics* **7**, 91 (1982).
4. J.O'M. Bockris & A.K.N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, Vol. 1, MacDonald Press, London (1970).
5. For recent works on fast proton conductors, see: *Solid State Protonic Conductors I*, (edited by J. Jensen & M. Kleitz), Odense University Press, Odense (1982).
6. M.A.R. de Benyacar & H.L. de Dussel, *Ferroelectrics*, **9**, 241 (1975).
7. M.G. Shilton & A.T. Howe, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* p. 784. (1981).
8. K.-D. Kreuer, A. Rabenau & W. Weppner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21**, 208 (1982).
9. P.E. Childs, T.K. Halstead, A.T. Howe & M.G. Shilton, *Mat. Res. Bull.* **13**, 609 (1978). L. Bernard, A. Fitch, A.F. Wright, B.E.F. Fender & A.T. Howe, *Solid State Ionics* **5**, 459 (1981).
10. J.F. Gouyet, (private communication).
11. N. Bloembergen, E.M. Purcell & R.V. Pound, *Phys. Rev.* **73**, 679 (1948).
12. A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, Oxford University Press, London (1961).
13. See for example: D. Slotfeldt-Ellingsen & B. Pedersen, *J. Phys. Chem. Solids* **38**, 65 (1977).
14. See for example: J.A. Sussmann, *Molecular Crystal and Liquid Crystal* **18**, 39 (1972).
15. See: C.P. Flynn & A.M. Stoneham, *Phys. Rev.* **B1**, 3966 (1970) and the review article by K.W. Kehr in *Hydrogen in Metals I*, (Edited by G. Alefeld & J. Völkl), Springer-Verlag, Heidelberg (1978).
16. P.M. Richards, *Solid State Commun.* **25**, 1019 (1978).
17. Y. Piffard, Thèse, Université de Nantes (1980).

IV. RESULTATS COMPLEMENTAIRES ET CONCLUSIONS

De l'ensemble bien cohérent des résultats expérimentaux présentés dans les deux articles ci-dessus, nous pouvons conclure que dans HSb3 la conduction protonique est due à un mécanisme de diffusion des protons de type Grotthuss. La même conclusion tient pour HSb2, pour lequel les résultats expérimentaux sont analogues; ceci peut se voir sur le comportement de la conductivité en fonction de la température (fig. 3 du premier article), sur le spectre RMN réseau-rigide (fig. 4 du premier article) ainsi que sur le comportement du spectre RMN en fonction de la température. Pour HSb2, ce dernier est illustré par les figures II.1 et II.2 qui représentent respectivement les résultats de mesure de second moment et de largeur de raie, et les mesures de temps de relaxation T_1 et T_2. Le rétrécissement dû à la diffusion commence à 210 K et, comme dans HSb3, correspond à une réduction simultanée des interactions intermoléculaires et intramoléculaires. Le comportement du T_2 est plus compliqué que dans HSb3 avec en particulier un palier à 250-270 K qui indique peut-être l'existence de deux types de rotations moléculaires différentes. (Cette hypothèse pourrait également expliquer l'apparition du second minimum pour T_1 observé au-dessous de 200 K). Au-dessus de 340 K, nous observons une rupture de pente pour T_2, qui correspond à la cassure obtenue dans la courbe de conductivité en fonction de la température, et qui annonce un régime plus faiblement activé aux températures élevées, tout comme dans HSb3 au-dessus de 270 K. En outre, aussi bien pour la conductivité que pour le T_2, les énergies d'activation mesurées dans le deux composés et pour les deux régimes de température sont égales, aux incertitudes de mesure près. De cette comparaison qualitative des résultats expérimentaux dans HSb2 et HSb3, nous pouvons conclure que le mécanisme de conduction dans HSb2 est également de type Grotthuss.

Quand on compare quantitativement les résultats expérimentaux, on remarque que les valeurs de T_2 diffèrent seulement d'un ordre de grandeur entre les deux composés alors que les conductivités diffèrent par plus de 3 ordres de grandeur. Ceci indique que nous ne pouvons pas strictement identifier le processus complet de conduction ionique avec le mécanisme de diffusion. Une interprétation possible serait de supposer que le réseau de liaison hydrogène ne s'étende pas sur l'intégralité du cristal mais soit limité à des domaines de dimension restreinte. Ces domaines devraient toutefois avoir une taille suffisante (au moins 50 Å dans une de ses dimensions) pour expliquer le rétrécissement extrême du signal de résonance observé expérimentalement. Une conduction ionique en continu exige par contre une diffusion des protons d'une extrémité du cristal à l'autre et impliquerait donc des transferts de proton de domaine à domaine, ce qui introduirait un mécanisme supplémentaire, susceptible d'expliquer les énergies d'activation différentes mesurées par RMN et par conductivité. On peut imaginer qu'avec la variation de la concentration n, la taille de ces domaines varie peu alors que la distance entre domaines varie beaucoup. On expliquerait ainsi la faible variation des résultats de RMN et la forte variation des valeurs de conductivité en passant de HSb2 à HSb3.

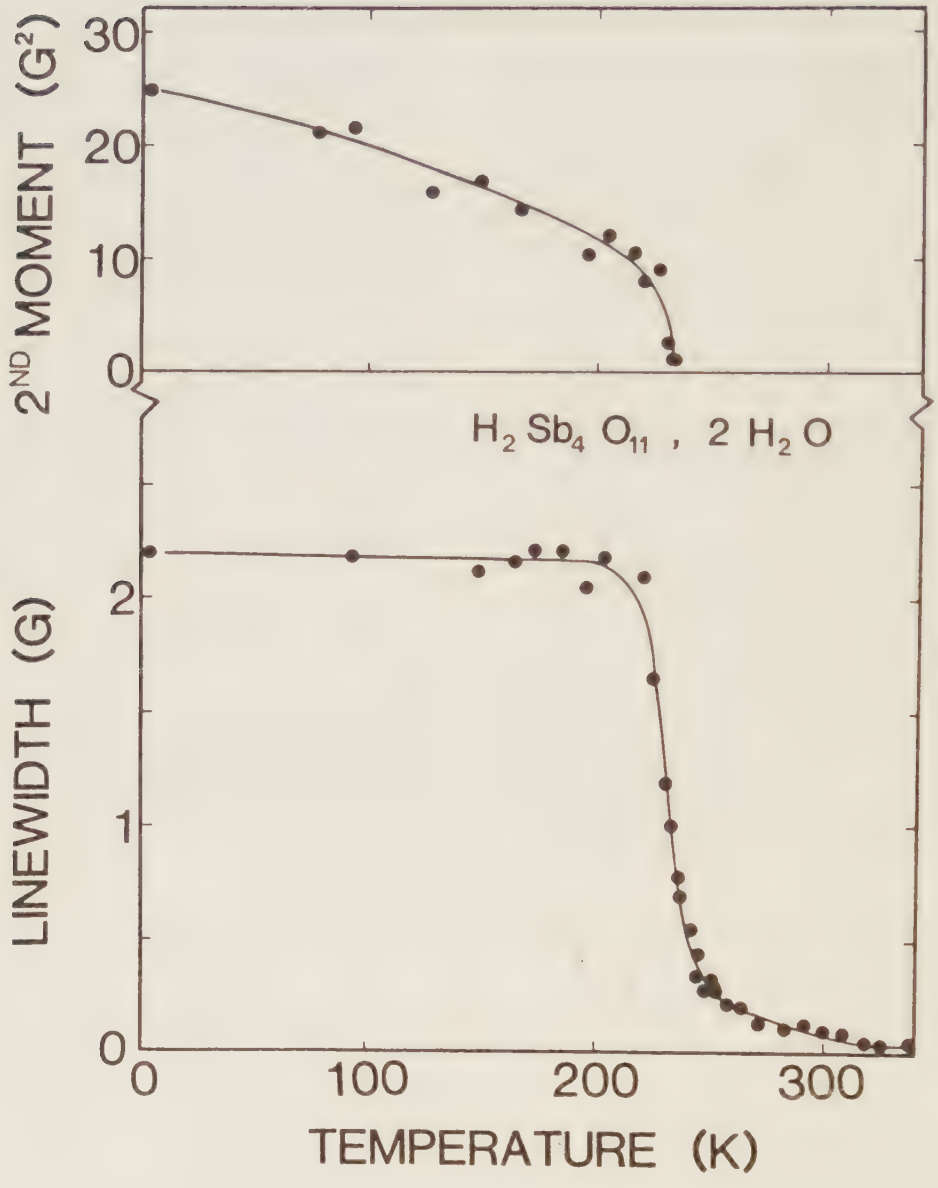

Figure II.1 Variation du second moment et de la largeur de raie de résonance des protons en fonction de la température dans $H_2Sb_4O_{11}.\ 2H_2O$.

Ce modèle reste bien sûr très qualitatif et pour le tester, il serait nécessaire de procéder à des mesures de conductivité dans des échantillons de valeurs de n comprises entre 2 et 3. La connaissance de la structure cristalline complète serait également nécessaire pour approfondir ces idées. Des études de diffraction des rayons X sur monocristal et de diffraction des neutrons sur des échantillons deutérés sont en cours dans ce but.

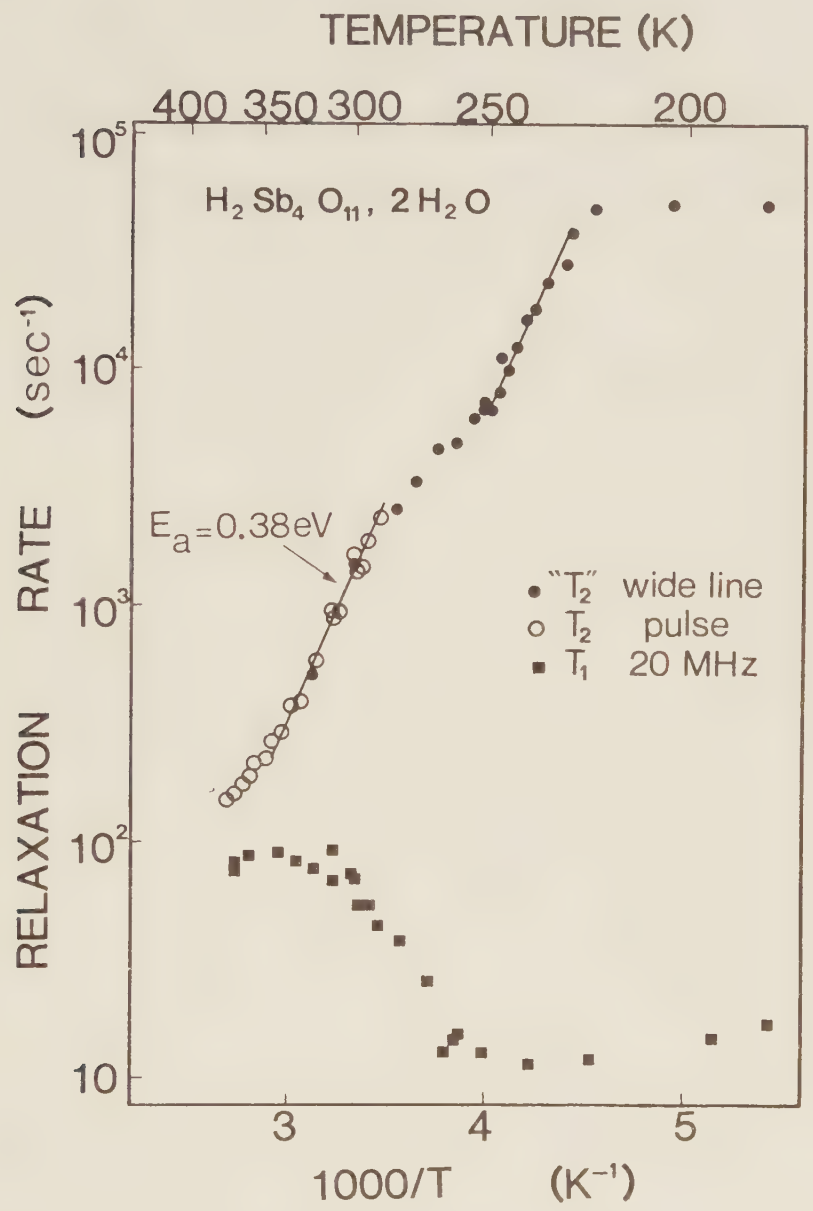

Figure II.2 Variation des temps de relaxation T_1 et T_2 en fonction de la température dans $H_2Sb_4O_{11}$. $2H_2O$.

REFERENCES

II.1. Y. Piffard, M. Dion et M. Tournoux, C.R.Acad. Sci. C 290, 437 (1980)

II.2. H.Y.-P. Hong, Acta Cryst. B 30, 945 (1974)

II.3. P. Colomban et A. Novak, Solid State Ionics 5, 241 (1981)

II.4. M.G. Shilton et A.T. Howe, Mat. Res. Bull. 12, 701 (1977)

II.5. J. Jensen, dans réf. 0.1, p. 3

II.6. A.F. Wells, "Structural Inorganic Chemistry", Oxford University Press, Oxford (1962), p. 287

REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer en premier lieu ma profonde reconnaissance à Mr B. SAPOVAL qui a dirigé mon travail depuis mon entrée au laboratoire. Son enthousiasme et son amitié ont constitué un stimulant permanent, et son soutien moral a été inestimable.

Bien que signée par un seul cette thèse est le fruit du travail de plusieurs, et je remercie vivement ceux qui ont investi une part importante de leur activité dans les sujets développés ici. Mr Y. PIFFARD, de l'Université de Nantes, est à l'origine du travail sur les acides antimoniques, qu'il a découvert. J'ai eu avec lui une collaboration étroite, aussi efficace qu'amicale, et au cours de laquelle nous avons eu la chance de pouvoir bénéficier des compétences de Mme C. DOREMIEUX. Le travail sur l'alumine -β à l'ammonium doit beaucoup à Mr H. CARLOS qui, pendant son séjour au laboratoire, a obtenu une partie importante des résultats expérimentaux que nous avons présentés.

Le laboratoire de Physique de la Matière Condensée fournit en permanence l'image rare et stimulante d'un lieu où la physique est en marche. Ceci tient à l'enthousiasme et au professionalisme poussé de ses membres. Mr I. SOLOMON, son fondateur y est évidemment pour beaucoup. Je remercie également les autres chercheurs de base, mes amis D. PAGET, M. ROSSO, C. HERMAN, G. LAMPEL, J.N. CHAZALVIEL, H.J. DROUHIN, J.F. GOUYET, R. BENFERHAT et Y. BOUGHALEB.

Cette thèse doit beaucoup au travail des ITA du laboratoire, parmi lesquels je remercie spécialement D. MARION, N. BLANCHARD, E. FETY, A.M. HERNECQ et J. FOURNIER. Les nombreuses discussions, souvent très animées, que nous avons eues sur le rôle de chacun au sein d'un laboratoire de recherche ne doivent pas rester paroles mortes, et je souhaite en particulier que les idées que le laboratoire a émis lors du Colloque National sur la Recherche trouvent rapidement un écho chez nos responsable.

Enfin, je remercie tout particulièrement Mme A.M. JONQUERES pour la frappe du manuscript et Melle I. WELTER pour la réalisation des figures.

Résumé

Cette thèse est consacrée à l'utilisation des techniques de la Résonance Magnétique Nucléaire pour l'étude des solides superconducteurs protoniques. Deux types de matériau ont été étudiés expérimentalement. Dans l'alumine -β à l'ammonium, les protons sont véhiculés par les ions NH_4^+ dont nous montrons que la diffusion s'effectue à une dimension pour les courtes distances et à deux dimensions pour les longues distances. Nous étudions également les rotations - quantiques et classiques - des ions ammonium dans les différents sites qu'ils occupent. Dans les acides antimoniques, nos résultats montrent que le mécanisme de conduction protonique est un mécanisme de transfert de proton, analogue à celui existant dans les solutions aqueuses.

MOTS CLES

Résonance magnétique nucléaire, Relaxation nucléaire, Superconducteurs ioniques, Conduction protonique.